

TEKNILLINEN KORKEAKOULU

Puunjalostustekniikan osasto

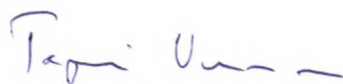
Tomi Hankaniemi

Lehtipuukeiton saantoon vaikuttavat tekijät

TEKNILLINEN KORKEAKOULU
Puunjalostustekniikan osasto
Kirjasto

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-
insöörin tutkintoa varten Espoossa 12.10.1998

Työn valvoja



Professori Tapani Vuorinen

Työn valvoja



DI Auvo Kettunen

Tekijä:	Hankaniemi, <u>Tomi</u> Matias		
Työn nimi:	Lehtipuukeiton saantoon vaikuttavat tekijät		
Päivämäärä:	12.10.1998	Sivumäärä:	83
Osasto:	Puunjalostustekniikan osasto		
Professori:	Puu-19 Puunjalostuksen kemia		
Työn valvoja:	Prof. Tapani Vuorinen		
Työn ohjaaja:	DI Auvo Kettunen, Ahlström Machinery		

Tämän diplomityön tärkeimpänä tavoitteena oli selvittää mistä johtuu matalan alkaliprofiilin keiton saantolisäys verrattuna korkean alkaliprofiilin keittoon ja konventionaaliseen sulfaattikeittoon (kappaluvussa 17-18). Lisäksi tavoitteena oli selvittää erilaisen alkaliprofiilin omaavien massojen valkaistavuutta.

Saantoerojen selvittämiseksi seurattiin keittoliipeään liuenneiden komponenttien (ksylaani, ligniini ja TOC) pitoisuuksia. Massoista määritettiin viskositeetti sekä molekyylimassajakauma. Niiden perusteella voitiin arvioida pilkkoutuneen selluloosan määrää. Valkaistavuus testattiin DEDD-valkaisusekvenssillä käyttämällä viimeisessä vaiheessa erilaisia klooridioksidiannoksia.

Saantoero matalan alkaliprofiilin keiton hyväksi oli n. 1,5 % (puusta laskettuna) konventionaaliseen keittoon verrattuna ja 4 % (puusta laskettuna) korkean alkaliprofiilin keittoon verrattuna. Massojen välisistä viskositeettieroista ja molekyylimassajakaumien eroista sekä massoista tehdyistä hiilihydraattimäärityksistä voitiin päätellä suurimman saantoeron aiheuttajan olevan selluloosa (n. 70 % saantoeroista). Keittoliipeän ksylaanipitoisuuden ja massojen hiilihydraattimääritysten perusteella voitiin todeta loppuosan saantoerosta johtuvan ksylaanista.

Ainoastaan korkean alkaliprofiilin keiton massalla saavutettiin täysvalkaisun massan raja (ISO-vaaleus 88). Matalan alkaliprofiilin keiton massan ja konventionaalisen sulfaattikeiton massan välillä valkaistavuudessa ei havaittu eroa.

Työn kirjallisuusosassa tarkastellaan puun eri komponenttien käyttäytymistä keittoparametrien funktiona. Lisäksi esitellään muutamia matemaattisia malleja delignifioitumiselle keiton eri vaiheiden aikana.

Kirjallisuusosa tukee kokeellisen osan päätelmiä, joiden mukaan suurempaa ksylaanipitoisuutta suosivat miedommat keitto-olosuhteet, ja alkalisesta hydrolyysistä aiheutuva selluloosan pilkkoutuminen on vähäisempää päävaiheen alhaisessa alkalisuudessa. Kirjallisuusosan perusteella voidaan päätellä päävaiheen alhaisella lämpötilalla ja hydroksoyli-ionipitoisuudella päästävän selektiivisimpään delignifiointitulokseen. Kirjallisuudessa ei oteta kuitenkaan kantaa selluloosan katkeavaan ketjunpituuteen.

Author:	Hankaniemi, <u>Tomi</u> Matias		
Name of the thesis:	The factors affecting the yield of hardwood pulping		
Date:	12.10.1998	Number of pages:	83
Faculty:	Department of Forest Products Technology		
Professorship:	Puu-19 Forest Products Chemistry		
Supervisor:	Professor Tapani Vuorinen		
Instructor:	M. Sc. Auvo Kettunen, Ahlstrom Machinery Corporation		

The most important objective of the thesis was to clarify why the yield of low alkali profile cooking is better compared to conventional kraft cooking or high alkali profile cooking (at kappa number 17-18). In addition, the objective of the work was to clarify bleachability between different lab cooks.

Dissolved components (xylan, lignin and TOC) were determined during the whole cook. The viscosity and molecular mass distribution of the pulps were defined. From these results the amount of peeled cellulose was calculated. Bleachability was tested by using DEDD-bleaching sequence. Different chlordioxide doses at the last D-stage were used.

The yield difference between low alkali profile cooking and conventional kraft cooking was ca. 1,5 % (calculated from wood). Between low and high alkali profile cooking it was ca. 4 % (calculated from wood). Viscosity and molecular mass distribution differences between pulps as well as carbohydrate determinations show that the most important reason for yield differences is cellulose (ca. 70 % of yield differences). The rest of yield differences are caused by xylan. This was shown by cooking liquor xylan concentration and determination of carbohydrates.

Only high alkali profile cooking which produced completely bleached pulp (ISO-bleach 88). Bleachability of low alkali profile cooking and conventional kraft cooking pulps were identical.

In the literature survey, it is examined how the different components of wood behave as a function of cooking parametres. In addition, some mathematical delignification models for different cooking phases are presented.

Literature survey supports conclusions of the experimental part, which shows that lower cooking conditions are favourable for the xylan content of pulp. It also shows that the peeling of the cellulose due to alkaline hydrolyse is less important during low alkalinity bulk phase. The most selective delignification is effected by low temperature and hydroxide-ion concentration during bulk phase. No literature references for peeling chain lenght were found.

ALKULAUSE

Tämä diplomityö on tehty Ahlström Machineryn kuituosastolle Karhulaan.

Hyvistä neuvoista ja kommenteista haluan erityisesti kiittää työni valvojaa professori Tapani Vuorista. Kokeellisessa osassa tehtyjen keittojen avustamisessa haluan kiittää DI Stefan Achrénia Åbo Akademiasta. Lisäksi haluaisin kiittää TOC-analyyseistä laboratoriomestari Timo Pääkköstä sekä hiilihydraattien analysointien opastuksesta laboratoriomestari Mari Kauppista.

Kiittää haluaisin myös vaimoani Saijaa pitkäksi venyneiden päivien kestämisestä.

Espoossa 18.12.1998



Tomi Hankaniemi

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
1.1 TYÖN TAUSTAA	1
1.2 TYÖN TAVOITE	1
2. LEHTIPUUN RAKENNE	2
2.1 SELLULOOSA	2
2.2 HEMISELLULOOSAT	3
2.2.1 Glukuronoksyylaani	3
2.2.2 Glukomannaani	4
2.2.3 Ligniini	4
3. HIILIHYDRAATTIEN REAKTIOT SULFAATTIKEITOSSA	6
3.1 PÄÄTEPILKKOUTUMINEN	7
3.2 ALKALINEN HYDROLYYSI	11
3.2.1 Lämpötilan vaikutus	12
3.2.2 Hydroksyyli-ionikonsentraation vaikutus	12
4. KSYLAANIN KÄYTTÄYTYMINEN SULFAATTIKEITON AIKANA ..	16
4.1 KSYLAANIN PÄÄTEPILKKOUTUMINEN	17
4.2 LIUENNEIDEN HEMISELLULOOSIEN PITOISUUS KEITON AIKANA MUSTALIPEÄSSÄ	19
4.3 HEKSENURONIHAPOT	20
4.4 SORBOITUMINEN	22
4.4.1 Lämpötila	24
4.4.2 pH	26
5. LIGNIININ REAKTIOT SULFAATTIKEITOSSA	28
5.1 FENOLISET RAKENTEET	30
5.1.1 α -Aryyli-eetterisidos	30
5.1.2 β -Aryyli-eetterisidokset	32
5.2 EI-FENOLISET RAKENTEET	35
5.2.1 β -Aryyli-eetterisidokset	35

5.2.1.1 α -Karbonyylin sisältävät rakenteet.....	36
5.2.1.2 Hajoamiskinetiikka.....	37
5.3 KONDENSOITUMISREAKTIOT.....	39
6. KEITON KINETIIKKA.....	41
6.1 ALKUDELIGNIFIINTI	43
6.2 PÄÄDELIGNIFIINTI.....	44
6.3 LOPPUDELIGNIFIINTI.....	46
7. SAANTOON VAIKUTTAVAT KEITTOTEKIJÄT.....	49
7.1 LÄMPÖTILA	49
7.2 TEHOLLINEN ALKALI	49
7.3 SULFIDITEETTI.....	52
KOKEELLINEN OSA	
8 KOKEIDEN TAVOITTEET	55
9 TYÖN SUORITUS JA KÄYTETYT ANALYYSIT.....	55
9.1 LABORATORIOKEITOT	55
9.1.1 Konventionaalinen keitto	56
9.1.2 Matalan alkaliprofiilin keitto.....	57
9.1.3 Korkean alkaliprofiilin keitto	57
9.2 LABORATORIOVALKAISUT.....	58
9.2.1 Vaaleus ja viskositeetti.....	58
9.3 MUSTALIPEÄSTÄ TEHDYT MÄÄRITYKSET	58
9.3.1 Jäännösalkalisuus.....	59
9.3.2 Ksylaanipitoisuus.....	59
9.3.3 Ligniinipitoisuus	59
9.3.4 Orgaanisen hiilen kokonaismäärä (TOC)	60
9.3.5 Metallianalyysit	60
9.4 MASSOISTA TEHDYT MÄÄRITYKSET	61

9.4.1 Saanto - kappa - viskositeetti	61
9.4.2 Hiilihydraattikoostumus	61
9.4.3 Heksenuronihappojen määrä.....	61
9.4.4 Molekyyli­massajakaumamääritykset	62
10 MUUTOKSET KEITTOLIUKSEN KOOSTUMUKSESSA	62
10.1 JÄÄNNÖSALKALISUUS	62
10.2 KSYLAANIN KÄYTTÄYTYMINEN KEITON AIKANA	64
10.3 LIGNIINIPITOISUUS KEITON ERI VAIHEISSA	66
10.4 TOC.....	68
10.5 METALLIANALYYSIT	69
11 VALKAISEMATTOMIEN MASSOJEN OMINAISUUDET	70
11.1 SAANTO - KAPPA - VISKOSITEETTI.....	70
11.2 HIILIHYDRAATTIKOOSTUMUS.....	71
11.3 HEKSENURONIHAPPOJEN MÄÄRÄ JA METALLIANALYYSIT	73
11.4 MOLEKYYLIMASSAJAKAUMA	74
12 VALKAISTUJEN MASSOJEN OMINAISUUDET.....	76
12.1 HIILIHYDRAATTIKOOSTUMUS.....	76
12.2 VAALEUS	77
12.3 VISKOSITEETTI	78
13 JOHTOPÄÄTÖKSET	78
14 JATKOTUTKIMUSEHDOTUKSIA.....	79
15 YHTEENVETO	80
LÄHDELUETTELO	
LIITTEET	

1. JOHDANTO

1.1 Työn taustaa

Sulfaattikeitosta on käytössä monenlaisia muunnelmia. Keittomenetelmiä on kehitetty parantamaan massan laatua, saantoa, vähentämään kemikaalikulutusta jne. Eräs muunnelma on noussut viime vuosina mielenkiinnon kohteeksi - matalan alkaliprofiilin keitto (alkalisuus säilyy koko keiton ajan alhaisella tasolla).

Diplomityön teettäjällä Ahlström Machineryllä on olemassa ns. Lo-Solids®-keitto. Lo-Solids®-keitossa toteutuu matala alkaliprofiili. Tämän modifikaation on todettu parantavan massan saantoa verrattuna muihin sulfaattikeiton muunnelmiin. Havupuumassoilla saanto on kasvanut hieman ja lehtipuumassoilla selvästi enemmän. Tätä keittomenetelmää käyttävillä tehtailla (Pohjois-Amerikassa) on raakapuun (lehtipuun) kulutus laskenut muutamia prosentteja. Eräällä tehtaalla on havaittu jopa 8 % lasku raakapuun kulutuksessa, kun ko. tehtaalla käytössä ollut EMCC-keitto on korvattu Lo-Solids®-keitolla./1/

1.2 Työn tavoite

Diplomityön tärkeimpänä tavoitteena on selvittää mistä johtuu matalan alkaliprofiilin keiton saantolisäys verrattuna korkean alkaliprofiilin keittoon ja konventionaaliseen sulfaattikeittoon. Lisäksi selvitetään massojen valkaistuvuutta.

Kirjallisen osan tavoitteena on selvittää, miten lehtipuun pääkomponentit (selluloosa, ksylaani ja ligniini) käyttäytyvät alkalisissa keitto-olosuhteissa (mikä vaikutus on alkalisuudella ja lämpötilalla komponenttien reaktioihin). Lisäksi tarkasteellaan keittoparametrien (lämpötila, alkalisuus, sulfiditeetti) vaikutusta saantoon sekä esitetään muutamia malleja delignifioitumisnopeudelle keiton vaiheiden (alku-, pää- ja loppudelignifiointi) aikana.

2. LEHTIPUUN RAKENNE

Puuaines on selluloosasta, hemiselluloosasta, ligniinistä ja uuteaineista muodostuva monimutkainen luonnon materiaali. Komponentit jakautuvat eri tavoin kuidun osien välillä ja niiden pitoisuus vaihtelee puulajista riippuen. Taulukossa 1 on esitetty koivun alkuperäinen koostumus, siitä valmistetun sulfaattimassan koostumus sekä lehtipuiden eri komponenttien yleiset pitoisuudet prosentteina./2/

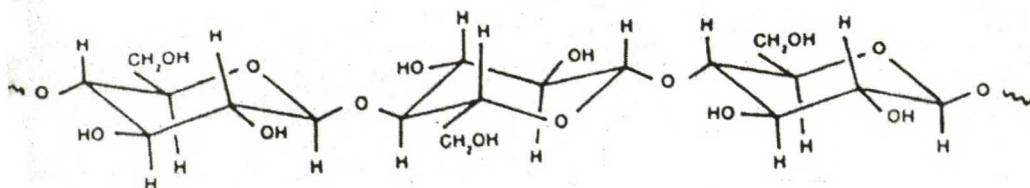
Taulukko 1. Koivun koostumus prosentteina alkuperäisessä puussa, sulfaattimassassa sekä lehtipuiden koostumus yleensä./2/

Komponentti	Alku per. materiaali	Sulfaattimassa	Yl. pitoisuudet
Selluloosa	40	34	40-50
Glukomannaani	3	1	3-4
Glukuronoksylaani	30	16	25-35
Muut hiilihydraatit	4	0	2-5
Yht. hiilihydraatteja	74	51	70-75
Ligniini	20	2	19-24
Uuteaineet	3	0,5	3
Saanto	100	53	100

2.1 Selluloosa

Selluloosa on pääkomponentti kaikissa kasvikunnan soluissa ja se sisältää hiiltä 44,2 %, happea 49,5 % ja vetyä 6,3 %. Selluloosan empiirinen molekyylikaava on $(C_6H_{10}O_5)_n$. Puun hiilihydraattien pääaines muodostuu selluloosasta. Sen osuus vaihtelee puulajin mukaan ja koivulla sitä on 40-41 %. Selluloosan pää rakenne muodostuu 1→4-sidotuista β-D-glukopyranoosiyksiköistä (kuva 1). Selluloosan kiderakenne (selluloosa I) on melko stabiili johtuen sen sisältämistä vetysidoksista

sekä natiivin selluloosan korkeasta polymeroitumisasteesta, DP 10 000-15 000. Vetysidoksia esiintyy vierekkäisten glukoosiyksiköiden 5-O- ja 3-OH-atomien sekä 6-O- ja 2-OH-atomien välillä saman selluloosaketjun sisällä. Vierekkäisiä samansuuntaisia selluloosaketjuja pitävät koossa 3-O- ja 6-OH-atomien väliset vetysidokset./3, 4, 5/



Kuva 1. Selluloosan molekyylirakenne.

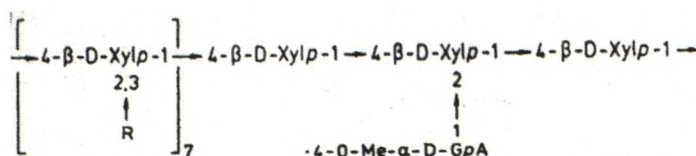
2.2 Hemiselluloosat

Toiseksi suurimman aineryhmän puussa muodostavat hemiselluloosat. Koivussa niiden osuus on n. 37 %. Lehtipuiden hemiselluloosien välillä voidaan todeta eroja puulajista riippuen. Kuitenkin kaikkien lehtipuiden hemiselluloosien pääkomponentti on osittain asetyloitunut 4-O-metyyli-glukuronoksyalaani (25-30 % puusta). Ksyalaanin lisäksi lehtipuut sisältävät pienen määrän (2-5 % puusta) glukomannanaania./6/

2.2.1 Glukuronoksyalaani

Glukuronoksyalaanin pääketju on muodostunut β -1,4-D-ksylopyranoosiyksiköistä (kuva 2). Lehtipuuksyalaanin tunnusmerkki on sen korkea asetyloitumisaste. Asetyyliryhmiä esiintyy keskimäärin seitsemän kymmentä ksyloosiyksikköä kohden. Lähes kaikki niistä ovat sitoutuneet O-2- ja O-3-atomeihin. Sivuketjuissa esiintyy glukuronihapporyhmiä säännöllisesti. Yhteen kymmenestä ksylopyranoosiyksiköstä on liittynyt 4-O-metyyli- α -D-glukopyranosyyliuronihapporyhmä 1 \rightarrow 2-sidoksella. Ne sijaitsevat lähinnä

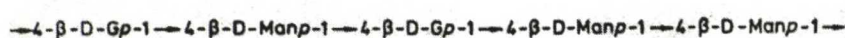
pääketjun C-2-asemassa, mutta niitä on havaittu olevan myös C-3-asemassa. Lisäksi lehtipuuksyloaanissa esiintyy D-ksyloosi- α -D-galakturonipyranosyylihapo- ja α -L-ramnopyranosyyliyksiköistä muodostuvia pääteryhmiä./6/



Kuva 2. Glukuronoksyloaanin rakenne. Lyhenteet: Xylp ksylopyranoosiyksikkö, GpA pyranosidinen glukuronihappoyksikkö, R asetyyliryhmä (CH_3CO).

2.2.2 Glukomannaani

Lehtipuiden glukomannaaneille on tyypillistä sivuryhmien puuttuminen. Glukomannaanin pääketjun muodostavat β -1,4-D-mannopyranoosi- ja β -1,4-D-glukopyranoosiyksiköt (kuva 3). Mannoosi- ja glukoosiyksiköt esiintyvät puulajista riippuen suhteessa 1:2...1:1./6/



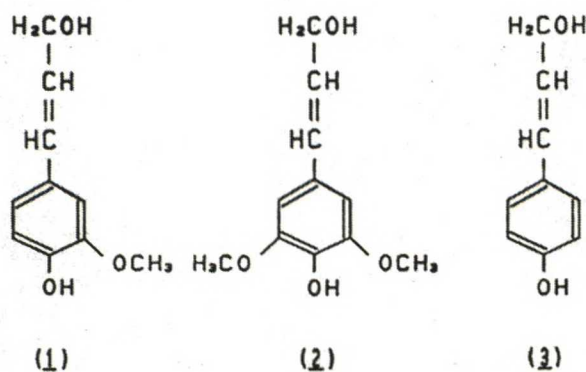
Kuva 3. Glukomannaanin rakennetta kuvaava rakenne. Lyhenteet: Gp Glukopyranoosiyksikkö, Manp mannopyranoosiyksikkö.

2.2.3 Ligniini

Ligniinin tehtävänä on toimia liima-aineena puusolujen välillä. Sen osuus puusta vaihtelee 10-30 % välillä puulajista riippuen. Lehtipuissa ligniiniä on 19-24 %. Ligniinin kemiallisen rakenteen muodostavat pääosin toisiinsa liittyneet fenyylipropaaniyksiköt. Niihin sitoutuneiden substituenttien määrä ja

monomeeriyksiköiden väliset sidostyypit vaihtelevat orgaanisen aineksen mukaan. Koivun ligniinissä esiintyy 100 fenyylipropaaniyksikköä kohden n. 150 metoksyyli- ja 10-15 fenoliryhmää (ei eetteröityneitä). Ligniinin rakenne sisältää aromaattisia renkaita (*p*-hydroksifenyyli, guajasyyli ja syringyyli), sivuketjuja (alkoholi, aldehydi, karbonyyli ja kaksoissidoksellisia ryhmiä) ja monomeeriyksiköiden välisiä sidoksia (β -O-4, β -1, β - β , β -5, 5-5, 4-O-5)./6/

Lehtipuuligniini muodostuu pääasiassa guajasyyli- ja syringyylityyppisistä rakenneyksiköistä. Havupuissa esiintyy vain guajasyyliligniiniä. Kuvassa 4 on esitetty eri ligniinityyppien prekursorit. Guajasyyliligniini on muodostunut *trans*-koniferyylialkoholista (1) ja syringyyliligniini *trans*-sinapyylialkoholista (2). Lisäksi on olemassa kolmas ligniinityyppi, jota esiintyy lähinnä ruohoissa, ja sen prekursori on *trans*-*p*-kumaryylialkoholi (3)./7/



Kuva 4. Ligniinin prekursorit: (1) *trans*-koniferyyli-, (2) *trans*-sinapyyli- ja (3) *trans*-*p*-kumaryylialkoholi.

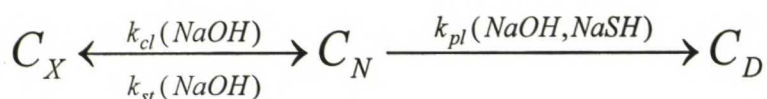
3. HIILIHYDRAATTIEN REAKTIOT SULFAATTIKEITOSSA

Keittokemikaalien reagoiminen hiilihydraattien kanssa aiheuttaa suuria saantohäviöitä. Glukomannaani pilkkoutuu keiton aikana lähes kokonaan. Ksylaania pilkkoutuu huomattavia määriä, mutta sen saantoa parantaa ksylaanin sorboitumiskyky kuituihin. Kuidun pinnalla helposti irroitettavissa olevat polymeerit irtoavat keiton alkuvaiheessa tai voivat pilkkoutua samantien. Kuidun sisällä olevat komponentit liukenevat hitaasti diffuusion kontrolloimana. Merkittävimmät alkalien aikaansaamista reaktioista kohdistuvat pelkistävän hydroksyyli-pääteyksikön sisältämään aldehydyryhmään./8/

Hiilihydraattien tärkeimmät alkaliset reaktiot voidaan jaotella seuraavasti:/9, 10/

- 1) pelkistävien sokeripääteyhmien primaarinen päätepilkkoutuminen
- 2) glykosidisten sidosten alkalinen hydrolyysi
- 3) edellisistä syntyneiden pelkistävien pääteyhmien sekundaarinen päätepilkkoutuminen
- 4) pysäytysreaktiot, joissa muodostuu alkalistabiileja pääteyhyiä

Hiilihydraattien hajoamista ja niiden keskinäistä tasapainoa voidaan kuvata seuraavalla tavalla./11/



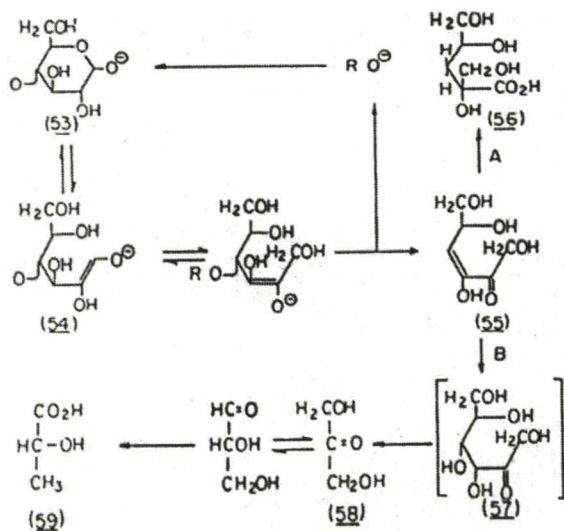
Tässä oletetaan, että hiilihydraatit (C) esiintyvät kahdessa fraktiossa, natiiveina hiilihydraatteina (C_N) ja hapettuneina hiilihydraatteina (C_X). Pysäytysreaktio muuntaa C_N :n C_X :ksi ja alkalista hydrolyysiä kuvaa C_X :n muuntuminen C_N :ksi, jonka seurauksena tapahtuu päätepilkkoutumista. Päätepilkkoutuminen muuttaa C_N :n liuenneeksi hiilihydraatiksi C_D . Reaktioiden nopeusvakioiden (k) suuruus on riippuvainen hydroksyyli-ionikonsentraatiosta sekä lämpötilasta.

Koivulla hiilihydraattihäviöt ovat keiton aikana 20-25 % puusta laskettuna. Hiilihydraattien hajoamisen tuloksena syntyy monimutkaisia hydroksihapposeoksia (11-13 % puusta laskettuna) sekä alifaattisia happoja, muurahais- (n. 2,5 % puusta laskettuna) ja etikkahappoa (n. 5,5 % puusta laskettuna). Ksylaanin hajoamisen päätuotteet ovat ksyloisosakkariinihappo ja 2-hydroksibutaanihappo sekä heksosaanien hajoamiselle glukoisosakkariinihappo ja 2,5-dihydroksipentaani-happo./12, 13/

3.1 Päätepilkkoutuminen

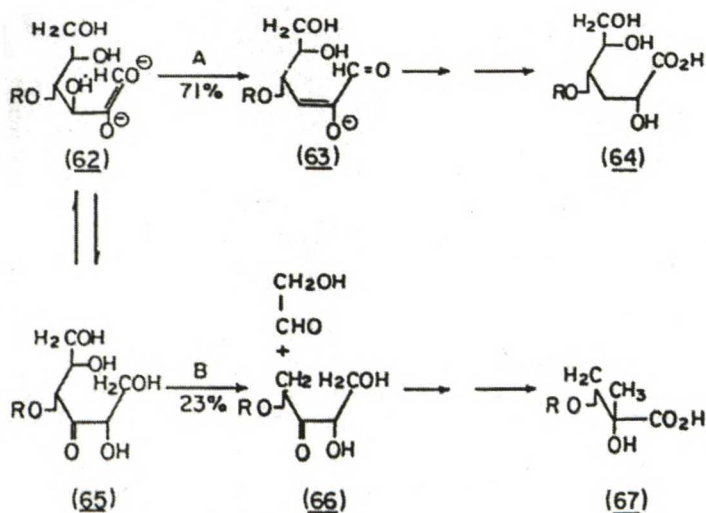
Suurin osa hiilihydraattien menetyksistä johtuvat päätepilkkoutumisesta. Siksi se on kaikkein ei-toivotuin reaktio alkalisissa keittoissa. Päätepilkkoutuminen on vallitseva reaktio lämpötilan nostovaiheen alkuosaan saakka. Reaktio voi jatkua niin kauan kunnes koko molekyyli on pilkkoutunut tai on muodostunut alkalistabiili pääteryhmä./12, 13/

Päätepilkkoutuminen (kuva 5) alkaa pelkistävän pääteryhmän (glukomannanilla mannoosi-pääteryhmä ja ksylaanilla ksyloosi-pääteryhmä) enolisoitumisena (53), jota seuraa β -eliminaatio enolaatti-anioni välituotteen (54) kautta. Eliminaatiossa vapautuva uusi pelkistävä pääteryhmä joutuu saman reaktion alaiseksi uudelleen. Lohjennut pääteyksikkö (55) voi bentsyylihappotoisiintumisen jälkeen (A) muuttua isosakkariinihapoksi (56) tai fragmentoitua (B) välituotteen (57) kautta glyser-aldehydiksi ja dihydroksiasetoniksi (58), joka muuntuu maitohapoksi (59)./8/



Kuva 5. 1,4-sidottujen hiilihydraattien päätepilkkoutuminen.

Päätepilkkoutumisen kanssa kilpailevana reaktiona tapahtuu pysäytys- eli “stopping”-reaktio. Siinä pelkistävästä pääteryhmästä muodostuu alkalistabiili karboksyyliiryhmä ja päätepilkkoutuminen estyy. Pysäytysreaktion (kuva 6) pääreaktiossa (A) tapahtuu C-3:n hydroksyyliissä β -eliminaatio, jota seuraa bentsyylihappotoisiintuminen välituotteen (63) kautta alkalistabiiliksi metasakkariinihappopääteryhmäksi (64). Reittiä B (23 %) tapahtuu suora fragmentoituminen 3-keto-välituotteeksi (65) ja siitä muodostuu 2-C-metyyliglyseriinihappopääteryhmä (67). Lisäksi muodostuu pieni määrä (6 %) aldonihappopääteryhmiä hapettumisen tuloksena./8/



Kuva 6. 1,4-sidottujen hiilihydraattien pysäytysreaktio.

Hiilihydraattien päätepilkkoutumisen kinetiikka seuraa yhtälöä (1), yleisesti

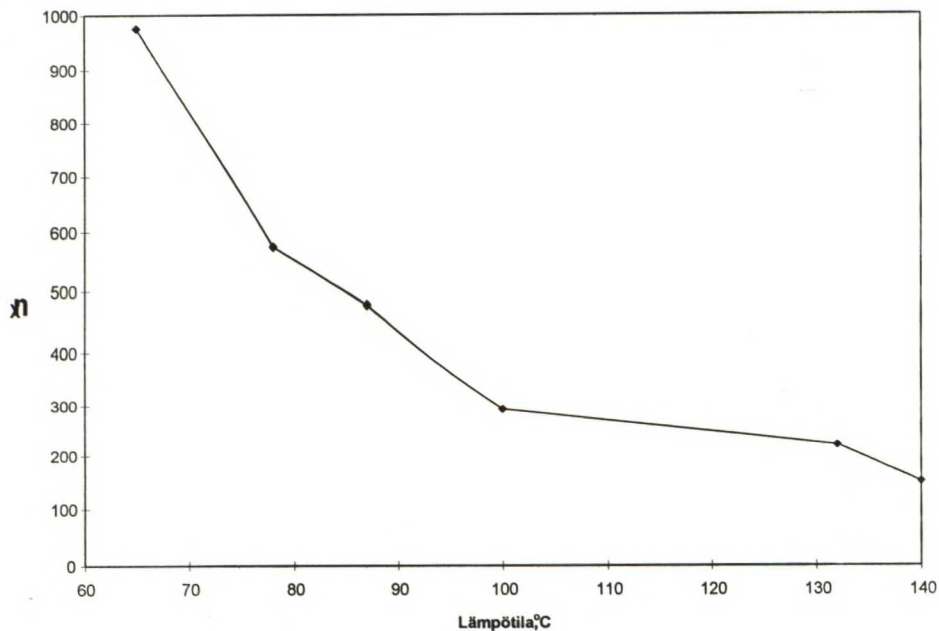
$$k_p t = x_n \cdot \ln \frac{L_0}{L(t)} \quad (1)$$

missä k_p on reaktion nopeusvakio, x_n on keskiarvo pilkkoutuvalle ketjunpituudelle ja L_0 on hiilihydraattipitoisuus alussa ja $L(t)$ on pilkkoutuneen hiilihydraatin massa.

Hiilihydraattien pilkkoutuva ketjunpituus (x_n) määritellään päätepilkkoutumis- (k_1) ja pysäytysreaktionopeuksien (k_2) avulla yhtälön 2 mukaisesti.

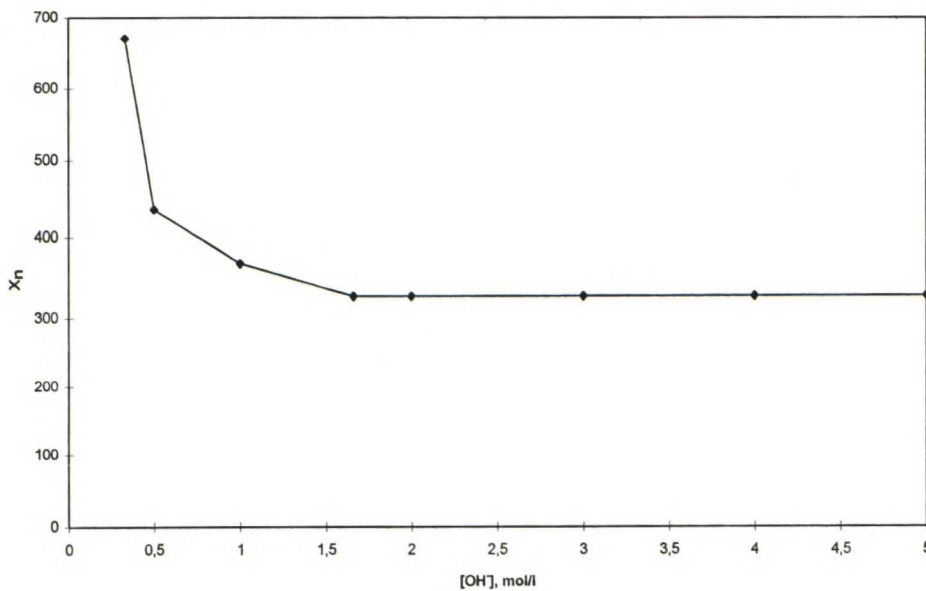
$$x_n = \frac{k_1}{k_2} \quad (2)$$

Molempien reaktioiden määrään vaikuttavat lämpötila ja hydroksyyli-ionikonsentraatio. Lämpötilan noustessa pilkkoutuva ketjunpituus lyhenee (kuva 7) eli päätepilkkoutumisreaktiot nopeutuvat pysäytysreaktioita enemmän./14/



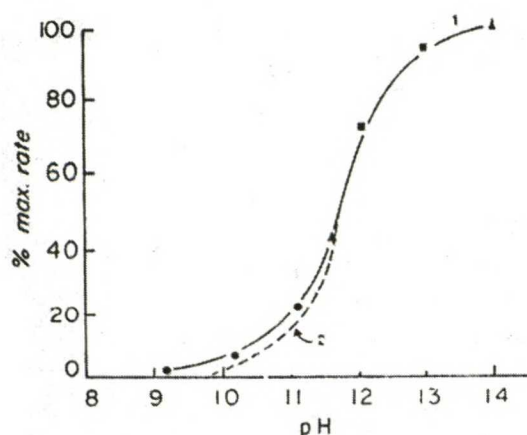
Kuva 7. Lämpötilan vaikutus hydroselluloosan pilkkoutuvaan ketjunpituuteen (0,25 M Na_2CO_3).

Hydroksyyli-ionikonsentraation noustessa amyloosin pilkkoutuminen vähenee (kuva 8) johtuen nopeutuneista stabiloitumisreaktioista korkeammassa alkalisuudessa. Amyloosilla todetaan hiilihydraattien “puhtaat” reaktiot. Verrattaessa amyloosin ja selluloosa reaktioita täytyy muistaa selluloosan kiteisyys (fysikaalinen tekijä) eli amyloosin reaktiot eivät puhtaasti kuvaa selluloosan reaktioita. /15/



Kuva 8. Hydroksyyli-ionikonsentraation vaikutus amyloosin pilkkoutumisreaktioiden määrään 100 °C.

Päätepilkkoutuminen hidastuu voimakkaasti pH:n laskiessa. Merkittävästi sitä esiintyy aina pH 9 saakka. Päätepilkkoutumisen hidastuminen pH:n aletessa sopii malliin, jossa päätepilkkoutuminen tapahtuu anionisen pelkistävän pääteryhmän kautta. Tämä anioni syntyy anomeerisen hydroksyylin ionisoituessa. Kuvan 9 käyrästä nähdään käännepiste pH:ssa 11,7 ja sitä vastaava pK-arvo on ionisoituneella pelkistävällä pääteryhmällä. Kuvasta 9 havaitaan myös päätepilkkoutumisen voimakas kasvu pH:n kasvaessa 10,5-12,0. pH 12 yläpuolella hydroksyyli-ovat ionisoituneet täysin ja päätepilkkoutuminen on saavuttanut maksiminopeutensa. Selluloosan pääteryhmien päätepilkkoutumisen aktivoitumisenergiaksi on saatu 103 kJ/mol./16/



Kuva 9. pH:n vaikutus päätepilkkoutumisen nopeuteen, käyrä 2 osoittaa teoreettisen nopeuden.

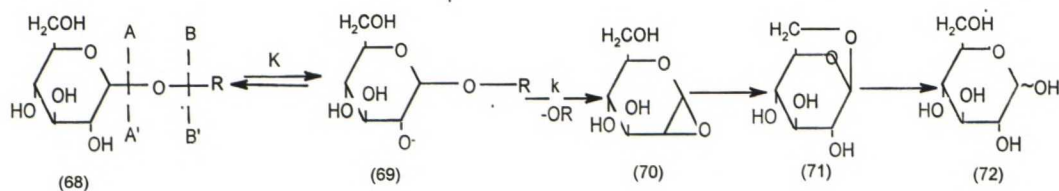
3.2 Alkalinen hydrolyysi

Alkalinen hydrolyysi on erityisen haitallista selluloosalle alentaen sen DP:tä. Alentunut DP ei laske saantoa vaan vaikuttaa lähinnä lujuusominaisuuksiin. Selluloosan saantohäviöitä aiheuttavat sen sijaan alkalisen hydrolyysin jälkeinen sekundaarinen päätepilkkoutuminen. Sekundaarisessa päätepilkkoutumisessa syntyvät isosakkariinihapot neutraloituvat heti kuluttaen alkalia. Sekundaarista päätepilkkoutumista esiintyy vasta, kun $\text{pH} > 11-12$./17/

Glukosidisten sidosten alkalinen pilkkoutuminen voi tapahtua montaa vaihtoehtoista reittiä pitkin. Pääsääntöisesti (90 %) katkeaminen tapahtuu anomeerisen hiilen (C-1) ja glukosyyllisen hapen välillä (kuva 10 sidos A-A'). Toinen mahdollisuus on happi-aglykonin välisen sidoksen katkeaminen (kuva 10 sidos B-B'). Sidoksen katkeamisen jälkeen muodostuu 1,2-anhydridivälituotteen (70) kautta levoglukosaania (71). Tästä muodostuu edelleen pelkistävä pääteryhmä (72)./18/

Selluloosalla reaktio kulkee epoksidin muodostumisen kautta./19/ Mannoosin tapauksessa reaktiomekanismi on toisenlainen. Epoksidin muodostuminen on estynyt, koska ionisoituva ryhmä ja poistuva ryhmä eivät ole molekyylin samalla

puolella (toinen on ekvatoriaalinen ja toinen aksiaalinen)./19, 20/



Kuva 10. Fenolisen 1,4- β -D-glukopyranodisen sidoksen katkeaminen ja siitä syntyvän pelkistävän pääteryhmän muodostuminen.

3.2.1 Lämpötilan vaikutus

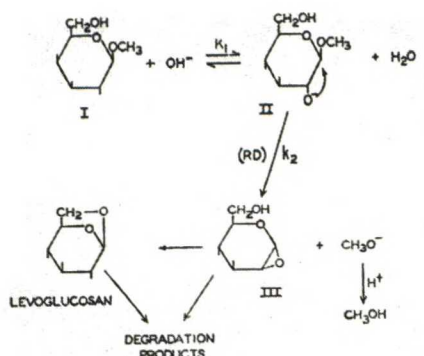
Glukosidinen sidoksen hydrolyysi vaatii korkean lämpötilan ennen kuin sitä alkaa esiintyä merkittävästi. Selluloosamolekyylin sisäisten glukosidisten sidosten katkeamisnopeus kasvaa selvästi 140-170 °C välillä. Glukosidisten sidosten satunnainen katkeaminen lämpötilassa 140 °C on suhtellisen vähäistä, vain n. 0,3 % ja 170 °C 5,5 %. Esim. ksylaanin hajoamisnopeus vastaavassa lämpötilassa kasvaa vain kolminkertaiseksi. Glukosidinen sidos vaatii kovat olosuhteet (korkea lämpötila ja alkalisuus) katketakseen. Tästä on osoituksena glukosidisen sidoksen hydrolyysin aktivoitumisenergian suuruus 153,2-158,3 kJ/mol riippuen siitä mitä malliainetta on käytetty, β -D-glukopyranosidille 169 kJ/mol sekä sellobiosidin sisäiselle sidokselle 164,4 kJ/mol./20, 21/

3.2.2 Hydroksyyli-ionikonsentraation vaikutus

Polymeraatioasteen laskua on havaittu, kun reaktiosysteemin pH nousee yli 11. Tämä on sopusoinnussa lisääntyneen glukosidisten sidosten katkeamisen kanssa./22/

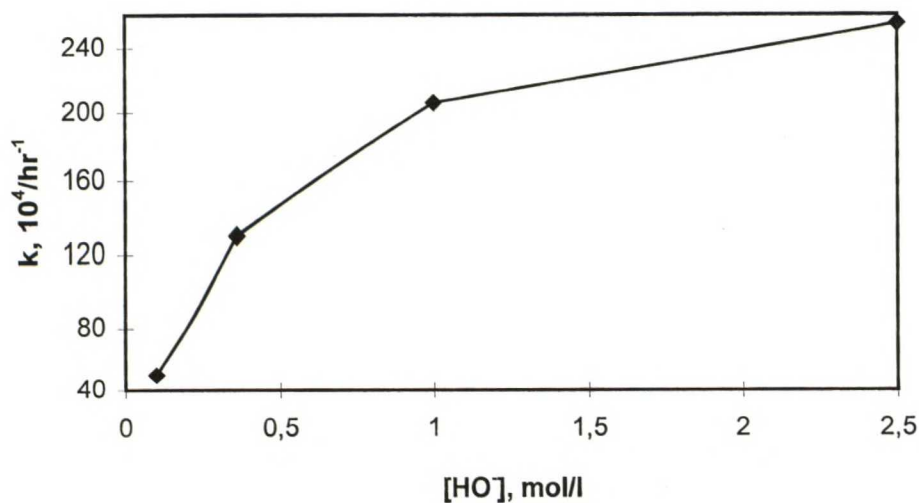
Kuvasta 11 havaitaan 1,2-anhydroglukoosin (III) muodostumisen riippuvan hydroksyyli-ionikonsentraatiosta seuraavalla tavalla. Tuotteen II muodostuminen

riippuu tasapainovakiosta I ja II välillä sekä I:n alkukonsentraatiosta ja hydroksyyli-ionikonsentraatiosta./18/



Kuva 11. Metyyli-β-D-glukosidin hajoaminen. I Metyyli-β-D-glukosidi, II karbino-laatti anioni, jossa C-2 hydroksyyli on ionisoitunut, III 1,2-anhydro-D-glukoosi.

Kuvasta 12 havaitaan alkalisen hydrolyysin selluloosassa kasvavan voimakkaasti, kun alkalikonsentraatiota nostetaan hieman. Tämä sidoksen katkeamisnopeus kasvaa voimakkaasti aina 1,5 M NaOH:iin saakka, jota suuremmilla alkalikonsentraatioilla katkeamisnopeus tasoittuu lähes vakiotasolle./18/



Kuva 12. NaOH-konsentraation vaikutus β-D-glukosidisen sidoksen hydrolyysinopeuteen.

Yleisesti emäskatalysoitua glukosidisen sidoksen katkeamista voidaan kuvata seuraavasti./22/



missä GlcOR on glukosidi, GlcOR⁻ glukosidin anioninen välituote, K on tasapainovakio neutraalin ja ionisoituneen glukosidin välillä sekä k on erityinen nopeusvakio anionisen välituotteen hajoamiselle pilkkoutumistuotteiksi. Täten glukosidin alkalisen pilkkoutumisen määrää kuvaa yhtälö (3)./22/

$$\frac{d[P]}{dt} = k[\text{GlcOR}^-] \quad (3)$$

missä P on reagoineen glukosidifraktion moolimäärä.

Tasapainovakio määritetään reaktioyhtälöstä I ja se on

$$K = \frac{[\text{GlcOR}^-]}{[\text{GlcOR}][\text{HO}^-]} \quad (4)$$

Yhdistämällä yhtälöt 3 ja 4 saadaan

$$\ln \frac{[\text{GlcOR}]_0 - [P]}{[\text{GlcOR}]_0} = -k_{\text{obs.}} t \quad (5)$$

jossa

$$k_{\text{obs.}} = \frac{Kk[\text{HO}^-]}{1 + K[\text{HO}^-]} \quad (6)$$

Tässä $k_{\text{obs.}}$ on ensimmäisen kertaluokan reaktion nopeusvakio./22/

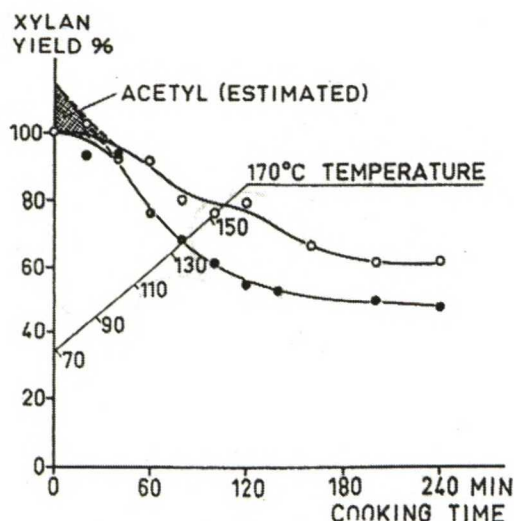
DP:n aleneminen on lineaarista hydroksyyli-ionikonsentraation funktiona aina pH 13:sta saakka, jolloin tapahtuu selluloosan paras turpoaminen. Depolymeroituminen on näin ollen ensimmäistä kertaluokkaa hydroksyyli-ionikonsentraatiolle. Lisäksi alkalisen hydrolyysin voimakkuus riippuu reaktioajasta. Selluloosan DP ja molekyylipainojakauma laskee nopeasti

ensimmäisen tunnin aikana ja sitten vakiintuu. Hapen lisäämisellä on kaksi vaikutusta: 1) selluloosan osittainen stabilointi päätepilkkoutumista vastaan hapettamalla hemiasetaalit aldonihapoiksi ja 2) selluloosan alkoholifunktioiden hapettuminen karboksyylderivaatoiksi. Jälkimmäinen reaktio sisältää molekyylin katkeamisen β -eliminaatiolla ja sitä seuraa välittömästi päätepilkkoutuminen, josta johtuu selluloosan DP:n aleneminen./17/

4. KSYLAANIN KÄYTTÄYTYMINEN SULFAATTIKEITON AIKANA

Ksylaanin menetykset keiton aikana johtuvat sekä päätepilkkoutumisesta että alkalisesta hydrolyysistä. Ksylaania liukenee keiton aikana joko polymeerisena tai se pilkkoutuu. Lisäksi tapahtuu ksylaanin osittaista sorboitumista selluloosakuidun pinnalle lähellä maksimilämpötilaa. Kuvassa 13 on esitetty ksylaanin käyttäytyminen keiton aikana./23a/

1. Ksylaanin asetyyliryhmät lohkeavat alle 100 °C lämpötilassa. Jos tämä jätetään huomioimatta, ksylaanin menetys on hyvin pientä massasaannon ollessa yli 90 %.
2. Lämpötilavälillä 100-130 °C tapahtuu ksylaanin nopeata poistumista kuiduista, vastaavasti saanto laskee tänä aikana 80 %:iin. Ksylaanin liukeneminen tänä aikana johtuu päätepilkkoutumisesta ja välittömästä happotuotteiden liukenemisestä.
3. Päätepilkkoutuminen jatkuu, kunnes muodostuu stabiileja pääteryhmiä. Tänä aikana, 130-160 °C:ssa saannon laskiessa 70 %:iin, ksylaanin liukeneminen on suhteellisen vakiollista, kunnes liuenneen ksylaanin konsentraatio saavuttaa maksiminsa lähellä 160 °C lämpötilaa. Tänä aikana ksylaanin liukeneminen on sitä voimakkaampaa mitä korkeampi on alkaliannos.
4. Lämpötilan kohotessa 150-160 °C yläpuolelle tulee glykosidisten sidosten alkalisesta hydrolyysistä yhä tärkeämpi reaktio aiheuttaen glukuronihappojen menetystä sekä ksylaaniketjujen katkeamista, mikä jatkuu päätepilkkoutumisena. Näiden reaktioiden tuloksena ksylaanin määrä massassa laskee.
5. Keittolämpötilassa ksylaanin siirtyminen kuidusta liuokseen hidastuu huomattavasti. Eräs syy tähän on alkalikonsentraation huomattava aleneminen sekä toinen syy on se, että jäljellä oleva ksylaani on vaikeammin liuotettavissa massasta. Keiton aikana tapahtuu ksylaanin sorptiota kuitujen pintaan, jolloin kokonaissaanto paranee.



Kuva 13. Ksylaenin käyttäytyminen keiton aikana kahdella eri alkalisisännöksellä, o 15 % EA ja • 24 % EA.

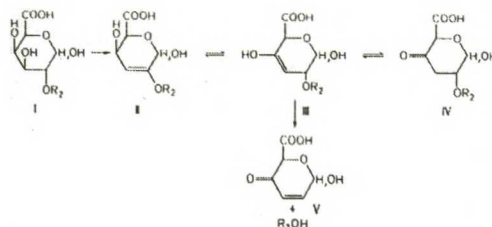
4.1 Ksylaenin päätepilkkoutuminen

Keiton alkuvaiheessa liuenneella ksylaanilla on korkea DP, koska se ei ole ehtinyt hajota päätepilkkoutumisen vaikutuksesta. Keiton jatkuessa liuenneen ksylaenin määrä vähenee ja liuenneen ksylaenin DP alenee. Päätepilkkoutumisen ja pysäytysreaktion tasapaino määrää ksylaenin pilkkoutumisasteen. /23b, 24/

Ksylaenin pelkistävän pääteryhmän rakenne on:

$-\beta\text{-D-Xylp}-(1\rightarrow4)-\beta\text{-D-Xylp}-(1\rightarrow3)-\alpha\text{-L-Rhap}-(1\rightarrow2)-\alpha\text{-D-GalpA}-(1\rightarrow4)-\text{D-Xyl}$.
Alkalisessa ympäristössä pelkistävä ksyloosipääteryhmä isomeroituu helposti ja lohkeaa vapauttaen pelkistävän galakturonihappopääteryhmän. 1,2-sidos ramnoosin ja galakturonihapon välillä selittää päätepilkkoutumisen hitauden. Galakturonihappoyksikkö muuttuu miedoissa oloissa alkalistabiiliksi. C-3:ssa tapahtuvan eliminaation johdosta muodostuu tyydyttämätön uronihapporyhmä (kuvassa 14 rakenne II), joka hajoaa korkeissa lämpötiloissa. Tällöin pääteyksiköksi jää ramnoosiyksikkö, joka pilkkoutuu helposti johtuen sen O-3 substituentista. Tässä rakenteessa voi tapahtua suora β -eliminaatio toisinkuin 1,4-

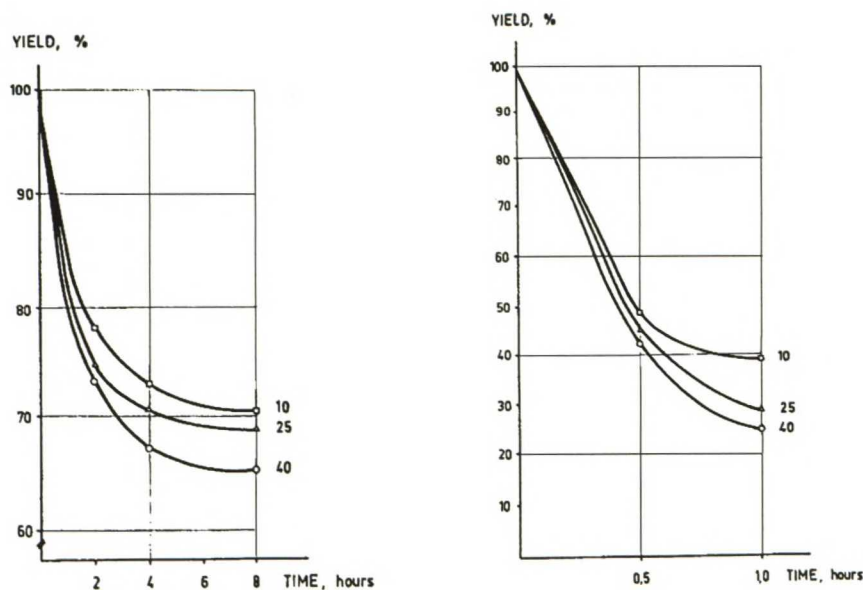
sidotuissa rakenteissa./25, 26/



Kuva 14. 2-O-(α -L-ramnopyranosyyli)-D-galakturonihapon alkalinen hajoaminen, R_2 on ramnoosi.

C-2:ssa olevat substituentit stabiloivat ksylaaniketjua. Tämän sivuryhmän hydrolyysin jälkeen päätepilkkoutuminen voi kuitenkin jatkua (sivuketjun stabiloiva vaikutus poistuu). C-3:ssa oleva sivuryhmä hydrolysoituu helposti. Silloin kuitenkin muodostuu alkalistabiili metasakkariinihappopääteryhmä eikä reaktio voi enää jatkua eli C-3-substituoitu sokeri on alkalistabiilein./26, 27/

Hansson /28/ on tutkinut lämpötilan ja alkalisuuden vaikutusta ksylaanin pilkkoutumiseen. Siinä huomataan, ettei NaBH_4 :lla esikäsitellyllä koivun massalla esiinny ksylaanihäviöitä, jotka johtuisivat päätepilkkoutumisesta tai alkalisesta hydrolyysistä alle 100 °C lämpötilassa. Kuvasta 15 havaitaan ksylaanin häviöt eri alkalikonsentraatioilla 100 °C ja 170 °C. Alhaisemmassa lämpötilassa ksylaania ei menetetä merkittävästi vasta kuin pitkällä reaktioajoilla (= useita tunteja), kun taas keiton maksimilämpötilassa havaitaan merkittävää hajoamista jo lyhyilläkin ajoilla. Tunnin käsittelyn jälkeen, alkali-annoksella 10 g/l, on menetetty jo yli 60 % ja annoksella 40 g/l 1 %./24, 28/



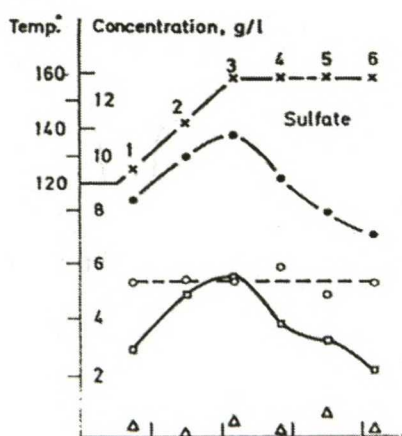
Kuva 15. Vasemman puoleisessa kuvassa 100 °C ja oikean puoleisessa kuvassa 170 °C tapahtuvat ksylaanihäviöt kolmella eri alkaliannoksella; \square 10, Δ 25 ja \circ 40 g NaOH/l.

4.2 Liuenneiden hemiselluloosien pitoisuus keiton aikana mustalipeässä

Koivukeittoliuoksessa liuenneen ksylaanin maksimikonsentraatio esiintyy lämpötilassa 150-160 °C. Keiton edetessä ksylaanin määrä laskee ja 170-173 °C (2 h käsittelyn jälkeen) liuenneen ksylaanin määrä on vähäinen. Liuoksessa olevan ksylaanin maksimikonsentraatioksi on määritetty 10-20 g/l koivusulfaattikeitossa eli 4-8 % puusta laskettuna./24, 26/

Kuvasta 16 havaitaan koivukeiton aikana keittolipeästä eristetyn liuenneen hemiselluloosan määrä. Koivukeitossa tämä liennut hemiselluloosa on lähes kokonaan ksylaania. Keiton alkuvaiheessa (125 °C) ligniinivapaata hemiselluloosaa on keittolipeässä 8,2 g/l. Tämän jälkeen sen määrä kasvaa lämpötilan nostovaiheen aikana ja saavuttaa maksimipitoisuuden vaiheen loppupuolella. Tämä tapahtuu samaan aikaan, kun ligniinin poistuminen jäänösmassasta on nopeinta. Kuivasta puusta laskettuna tämä arvo on 3,8 %.

Maksimipitoisuus riippuu käytetystä alkaliannostuksesta. Nostovaiheen aikana liuenneiden hemiselluloosien määrä lisääntyi 25 % (11,8 g/l) ja keiton jälkeen hemiselluloosien pilkkoutumisen ja sorboitumisen jälkeen mustalipeässä oli vähemmän liuennutta hemiselluloosaa, 7 g/l, kuin alkuvaiheen keittoliuoksessa (125 °C). Sulfaattimassassa on keiton jälkeen 13 % ksyloosia./29/



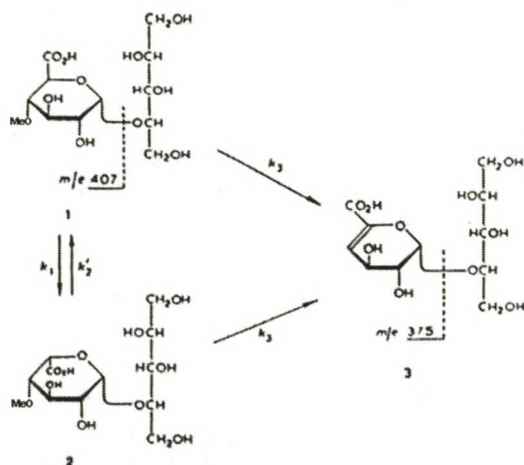
Kuva 16. Ksylaanipitoisuuden (•-•-•) muuttuminen keittolipeässä koivukeiton vaiheiden (pisteet 1-6) aikana.

4.3 Heksenuronihapot

Sulfaattimassassa esiintyvät happamat ryhmät muodostuvat pääasiassa ksylaaniin sitoutuneista heksenuronihapoista (HexA). Tämä happoryhmä sisältää $-C=C-$ sidoksen, joiden kanssa kaikki valkaisukemikaalit, lukuunottamatta happea ja peroksidia, reagoivat. Tästä aiheutuu valkaisukemikaalien kulutuksen lisääntymiseen. Siksi olisi toivottavaa, että HexA:n pitoisuus massassa olisi alhainen./30/

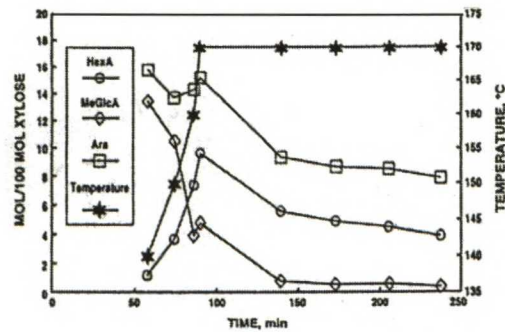
Kappalukumäärityksessä permanganaatti reagoi $-C=C-$ sidosten kanssa, joten kappaluku kuvaa ligniinin ja heksenuronihappojen kokonaismäärää. Poistamalla HexA-ryhmiä massasta paranee valkaisutulos ainakin kappaluvulla mitattuna. Poistettaessa HexA:a selektiivisellä hydrolyysillä 20-60 meq/kg on havaittu kappaluvussa 2-7 yksikön alentuminen./30/

Sulfaattikeiton aikana suurin osa 4-O-metyyyliglukuronihapporyhmistä (MeGlcA) muuntuu metyyli-iduronihapon (MeIdoA) kautta 4-deoksiheks-4-enuronihapporyhmiksi (HexA) (kuva 17) korkeassa lämpötilassa ja alkalisuudessa. Heksenuronihappo on β -eliminaatiotuote 4-O-metyyyliglukuronihaposta./31/



Kuva 17. Metyyyliglukuronihapon (1) konvertoituminen metyyli-iduronihapon (2) kautta heksenuronihapoksi (3).

Ksylaanin MeGlcA-sivuryhmät vähenevät keiton lämpötilan nostovaiheen alkupuolella (kuva 18). Samoihin aikoihin alkaa lisääntyä HexA-sivuryhmien määrä. Heksenuronihappojen suurin määrä on havaittu keiton lämpötilan nostovaiheen lopussa. Delignifioitumisen jatkuessa n. puolet muodostuneista heksenuronihapoista pilkkoutuu. Sulfaattimassan ksylaani sisältää selvästi vähemmän uronihapporyhmiä kuin natiivi ksylaani. Uronihappojen määrä massassa riippuu käytetystä keittomenetelmästä. Uronihappojen muodostuminen ja hajoaminen riippuvat lämpötilasta, keittoajasta, alkalikonsentraatiosta sekä ionivahvuudesta. Mahdollisimman alhaiseen HexA-pitoisuuteen päästäisiin, jos keiton päävaiheessa olisi korkea hydroksyyli-ionipitoisuus ja ioniväkevyys. Lisääntyneen alkalisuuden (18 % \rightarrow 22 %) myötä heksenuronihapporyhmät ovat vähentyneet 50-66 %./25, 32, 33/



Kuva 18. Muutokset ksylaanin rakenteessa konventionaalisen mäntykeiton aikana.

4.4 Sorboituminen

Lehtipukeitoilla suurimmat hiilihydraattihäviöt tapahtuvat juuri ksylaanilla. Haluttaessa parantaa massan saantoa täytyy hiilihydraatit saada stabiloitua päätepilkkoutumista vastaan tai ainakin pyrkiä minimoimaan päätepilkkoutuminen. Hiilihydraattien päätepilkkoutumista voidaan vähentää tekemällä pelkistävästä pääteryhmistä alkalistabiileja ryhmiä; 1) pelkistämällä pääteryhmiä primaarisiksi alkoholeiksi, 2) hapettamalla pääteryhmiä spesifisesti karboksyylihapoiksi tai 3) käyttämällä lisäaineita estämään pääteryhmiä reagoimasta aldehydien kanssa. Teollisesti kannattavia menetelmiä ovat polysulfidi- (PS) ja vetysulfidimenetelmät. PS:ssä pelkistävät pääteryhmiä hapetetaan karboksyyli-ryhmiksi, jos hydroksidi-ionikonsentraatio sekä lämpötila ovat tarpeeksi korkeita. Lisääntynyt saanto johtuu parantuneesta ksylaanin retentiosta. Lisäksi osa ksylaanista voi saostua selluloosakuidun pinnalle pH:n ollessa alle 12./34/

Havupuumassojen alhaisempi saanto verrattuna lehtipuumassoihin johtuu glukomannaanin helpommasta pilkkoutumisesta, koska stabiloivia substituentteja 2- ja 3-asemissa (arabinoosia) ei esiinny. Itseasiassa havupuun suhteellinen ksylaanisaanto on suurempi kuin lehtipuilla johtuen ko. substituentteista. Sorboitumista tapahtuu ainakin "puhtaaseen" selluloosakuidun pintaan. Suurin sorboitumismäärä saavutetaan alhaisella alkalikonsentraatiolla. Tämä johtune siitä, että miedommilla olosuhteilla tapahtuu vähemmän ksylaanin hajoamista pienemmiksi

fragmenteiksi, jättäen ne pitempi ketjuisiksi polymeereiksi liuokseen ja mahdolliseksi sorboitavaksi. Ksylaenin DP laskee merkittävästi korkeissa lämpötiloissa, lämpötilassa 170 °C DP alenee 210:stä 110-130:een riippuen alkalikonsentraatiosta, kun taas lämpötilassa 100 °C laskua tapahtuu vain DP-tasolle 185-190. Lisäksi ksylaenin sorboitumista suosii alhainen ligniinipitoisuus./28, 35/

Yllner /36/ on kokeissaan osoittanut koivuksylaenin sorboitumisen selluloosakuidun pintaan. Sorboituminen alkaa heti lämpötilan nostovaiheessa ja jatkuu aina 4-5 tunnin keittoaikaan saakka, jolloin sorboituneen ksylaenin määrä vakiintuu (jopa yli 10 %). Keiton aikana alenevan alkalikonsentraation johdosta vähenee liuenneen ksylaenin määrä, joka voisi kiteytyä selluloosakuidun pintaan./35/ Lehtipuumassoilla sorboituneen ksylaenin määrä voi olla 5-10 % massan kokonaisksylaanista (= n. 3 % massasta)./24/

Puhtaalla ksylaanilla on suurempi kyky adsorboitua selluloosakuidun pintaan kuin ksylaanimolekyyleillä, joilla on sivuryhmät mukana. Tämä on havaittu tutkimalla adsorboitunutta ksylaania erilaisilla massoilla. Massoilla, joissa on paljon ksylaania, ksylaenin uronihappopitoisuus on paljon pienempi kuin massoilla, joissa on adsorboitunut vähän ksylaania. Lisäksi arabinoosia ja uronihappoja sisältävät yksiköt eivät pysty kristallisoitumaan kuin vähäisessä määrin. Ksylaenin kiteytyminen on edellytys sorboitumiselle./37/

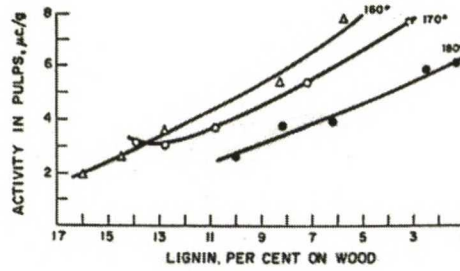
Sorboitumiskyky riippuu selluloosa kuitujen ominaisuuksista, joita ovat: 1) kuiturakenteen avoimuus, 2) kuitujen kiteisyys, 3) kuitujen turvonneisuus ja pinta-ala sekä 4) massan ligniini- ja hemiselluloosapitoisuus.

4.4.1 Lämpötila

Ksylaanin sorboituminen riippuu voimakkaasti lämpötilasta. Korkea lämpötila suosii ksylaanin sorptiota. Sorption on todettu olevan viisi kertaa voimakkaampaa 170 °C:ssa kuin 50 °C:ssa. Sorboituminen kasvaa nopeasti kaikilla lämpötiloilla aluksi ja kasvu hidastuu sen jälkeen selvästi. Monomolekulaarinen kerros muodostuu helposti ja nopeasti, koska aluksi on enemmän vapaana olevaa kuidun pintaa. Vapaiden paikkojen vähentyessä sorboituminen hidastuu. Keiton aikana lämpötilaa nostettaessa sorptiota tapahtuu vasta keittolämpötilan saavuttamisen jälkeen. Sorboitumisen on todettu olevan nopeampaa ja määrällisesti suurempaa keittolämpötilassa (170 °C) kuin lämpötilan nostovaiheen alussa (110 °C). Tämä johtuu siitä, että ksylaanin hydratoituminen on voimakkaampaa alhaisemmissa lämpötiloissa ja on silloin mieluummin liunneena kuin adsorboituneena./37/

Ksylaanin sorboitumiselle on laskettu aktivoitumisenergiaksi 18,4 kJ/mol. Alhaisesta aktivoitumisenergiasta päätellen ksylaanin (hemiselluloosa molekyyliden) sorboituminen on fysikaalinen tapahtuma. Ollakseen kemisorptiota täytyisi aktivoitumisenergian olla vähintään 83,7 kJ/mol./38/ Sorboitunut ksylaani on pysyvämpi kaikissa oloissa kuin natiivi ksylaani johtuen sorboituneen ksylaanin paremmasta järjestyneisyydestä. Sulfaattimassan ksylaanin kiteisyys on syynä sen heikkoon uuttautumiseen./37/

Clayton /35/ ja Yllner /37/ ovat tutkimuksissaan tulleet hieman ristiriitaisiin tuloksiin ksylaanin parhaimmasta sorboitumislämpötilasta. Alhaisempi keittolämpötila suosii ksylaanin sorptiota kuituun samassa ligniinipitoisuudessa (kuva 19). Näissä kokeissa oli massa (ksylaani) tehty radioaktiiviseksi ja mitattu tätä radioaktiivisuutta. Tuloksista oli määritetty, että 8 µc/g aktiivisuus massassa vastaisi n. 3 % adsorboitunutta ksylaania. /36/

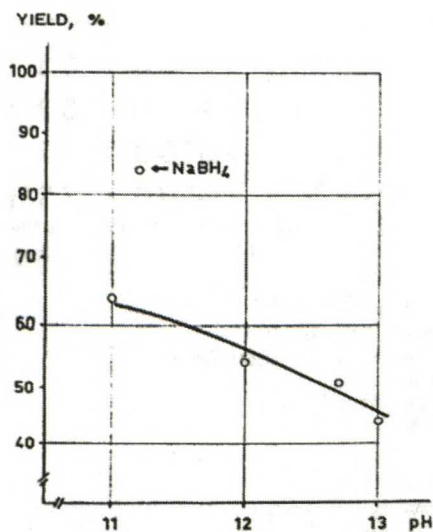


Kuva 19. Keiton maksimilämpötilan vaikutus ksylaanin aktiivisuuteen massassa ligniinin määrän (% puusta) funktiona (1.0 N NaOH).

Selityksiksi ksylaanin nopeampaan ja laajempaan sorptioon korkeammissa lämpötiloissa on esitetty seuraavanlaisia asioita: 1) alhaisen DP:n omaavat ksylaanipolymeerit, jotka ovat muodostuneet korkeissa lämpötiloissa tapahtuneiden hajoamisten johdosta, sorboituvat ensisijaisesti, 2) sorbentin (selluloosa kuidun) pinnassa saattaa esiintyä kemiallisia muutoksia korkeissa lämpötiloissa ja nämä muutokset lisäävät sorptiota, 3) ksylaanin dehydratoituminen korkeissa lämpötiloissa, tämä on ehkä tärkein syy. Silloin ksylaanin ympärillä ei ole niin paljon vesimolekyylejä. Nämä vesimolekyylit muodostavat vetysidoksia ksylaanin kanssa ja estävät hydroksyylien ja selluloosaketjujen "lähikontaktin". Jos tämä kyky laskee, siitä seuraa parempi sorptio./39/

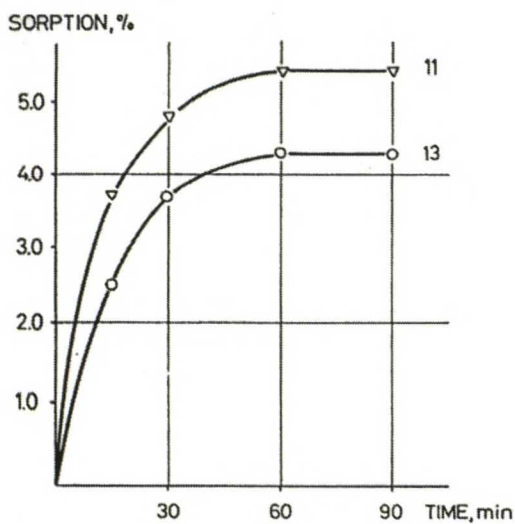
4.4.2 pH

Ksylaanin liukenemisen määrä nousee pH:n kasvaessa (kuva 20). /26/



Kuva 20. pH:n vaikutus ksylaanin liukenemiseen 170 °C:ssa puolen tunnin reaktioajalla.

Ksylaanin sorboituminen riippuu keittoliuoksen pH:sta. Tarkasteltaessa kahta pH-tasoa, 11 ja 13, huomataan alhaisemmassa pH:ssa suurempi sorboitumisen määrä (kuva 21). Tämä selittää ksylaanin alhaisemmalla liukoisuudella alhaisemmassa pH:ssa. /40/



Kuva 21. Ksylaanin sorboituminen kahdella eri pH:lla (11 ja 13).

Massan saantoa on mahdollisuus parantaa 1-2 % alentamalla keittoliuoksen pH:ta aivan keiton lopussa. Tämä lisäys tapahtuu ilman ligniinin sorptiota. Tällainen ksylaanisäannon lisäys voidaan saavuttaa keitoilla, joiden loppu-pH on korkeampi kuin 11-11.5 (korkea alkalisuus). Säannon paraneminen alkaliannoksella 17.5 % on 1 % ja alkaliannoksella 22.5 % 1.5-2 %. Alhaisemmilla alkalisuuksilla tämäntyyppistä saantolisäystä ei saavuteta, koska mustalipeässä ei ole ksylaania niin suuria määriä kuin korkeilla alkalisuuksilla. Tässä koejärjestelyssä mustalipeää on otettu talteen ksylaalin konsentraation ollessa maksimissaan ja lisätty se sitten aivan keiton loppuun. Tällä tavoin on jääty noin 0.5 yksikköä korkeampaan kappaan. Alhaisemmilla alkalisuuksilla ei ole todettu samanlaisia vaikutuksia, mutta niillähän saanto on kuitenkin suurempi, jos muut olosuhteet ovat samoja./41, 43/

Alkalisuuden laskulla keiton loppuvaiheessa on suora yhteys ksylaalin liukoisuuden kanssa. Ksylaalin alhainen liukoisuus luo paremman mahdollisuuden sorption tapahtumiselle. Ksylaalin alkoholiset hydroksyylioryhmät ionisoituvat ainoastaan vahvan alkalien vaikutuksesta. Hiilihydraattien hydroksyylioryhmien happovakio pK_a on 13,5-15,0./42/ Alkalisuuden laskiessa ksylaalin liukoisuuden aleneminen johtuu ei-ionisoituneista hydroksyylioryhmistä. Korkeissa alkalisuuksissa uronihappojen merkitys on pieni johtuen uronihapposivuketjujen alhaisista pK_a -arvoista, 4-O-metyyliyglukuronihapolla 3,16 ja hekseniuronihapolla 3,03. Nämä ryhmät ionisoituvat jo neutraaleissa tai heikosti emäksisissä oloissa./32/

5. LIGNIININ REAKTIOT SULFAATTIKEITOSSA

Lehtipuumassa delignifioituu havupuumassaa helpommin johtuen lehtipuun sisältämän syringyylliligniinin helpommasta liukenevuudesta verrattuna guajasyylliligniiniin. Keiton alussa liukenee vähän guajasyylityypistä ligniiniä ja sen jälkeen syringyylytystyyppi liukenee täysin. Jäännösligniini on siis pääasiassa guajasyylityyppejä./44/

Keiton aikana suurin osa diaryylieetteri- ja aryyli-alkyyli-sidoksista ovat stabiileja, kun taas C-O-sidokset lohkeavat eri tavoin. Täten erityisesti hydroksyyli-, alkoksyyli- ja aroksyyli-ryhmät ovat keiton aikana tapahtuvien reaktioiden pääkohteet. Niiden purkautuminen lisää ligniinien hydrofiilisyyttä ja siten myös ligniinien purkautumista. 2/3-3/4 aryyli- ja alkyyliyksiköistä ovat liittyneet eetterisidoksella viereiseen yksikköön ja omaavat ns. ei-fenolisen rakenteen. Osa näistä saattaa olla liittyneenä naapuriyksikköön myös C-C-sidoksella. Lopuissa yksiköissä (1/3-1/4) esiintyy ainoastaan C-C-sidoksia ja ne omaavat ns. fenolisen rakenteen./45/

Hydroksyyli-ionien osuus on merkittävä ligniinien reaktioissa. Ne toimivat nukleofiileina katkaisten eetterisidoksia niin α -aryyli- kuin α -alkyyli-sidoksissa fenolisissa rakenteissa sekä β -aryyli-eetteri-sidoksilla ei-fenolisissa rakenteissa. Natriumsulfidin ja sulfidi-ionien olemassaolo keittoliuoksessa täytyy ottaa huomioon. Nämä ionit ovat heikompia emäksiä, mutta paljon voimakkaampia nukleofiileja kuin hydroksyyli-ionit./45/

Ligniinin reaktiot voidaan jakaa kahteen luokkaan alkalisisessa keitossa, kondensoitumisreaktiot ja purkautumisreaktiot, jotka johtavat ligniini-fragmenttien vapautumiseen sekä lopulta niiden liukenemiseen. Tärkeimmät delignifioitumisreaktiot sulfaattikeitossa ovat:/9/

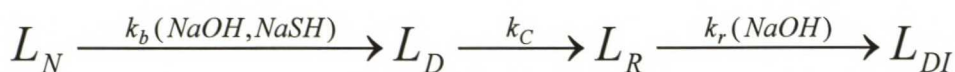
- 1) lohkeaminen fenolisesta α -O-4-sidoksesta
- 2) lohkeaminen fenolisesta β -O-4-sidoksesta

- 3) lohkeaminen ei-fenolisesta β -O-4-sidoksesta
- 4) jäännösligniinin fragmentoituminen, lohkeaminen C-C-sidoksesta tai hiilihydraattien katkeamisesta aiheutuva ligniinihiilihydraattikompleksien purkautuminen.

Kaikkien näiden kolmen tyyppisten eetterisidosten katkeamisten tuloksena syntyy uusia fenolisia rakenteita, joista voi muodostua kinonimetidejä ja viereinen nukleofiilinen ryhmä voi hyökätä β -hiileen. Näin näiden sidosten katkeamiset edistävät ligniinin liukenemista. α - ja β -Aryylieetterisidosten katkeaminen fenolisista rakenteista tapahtuu tavallisesti keiton alkuvaiheen aikana./46/

Näistä kaksi ensimmäistä tapahtuvat helposti ja ovat riippumattomia alkalikonsentraatiosta keiton alkudelignifioitumisvaiheessa. Kolmannen sidostyyppin katkeaminen vaatii voimakkaammat olosuhteet, korkeampi alkalisuus on välttämätön, jotta alifaattinen hydroksyyli-ryhmä voisi ionisoitua ja lämpötilan nostovaiheen aikana voisi tapahtua nukleofiilinen hyökkäys β -hiileen./47/

Ligniinin pilkkoutumista voidaan kuvata seuraavasti./11/



Tässä oletetaan, että kokonaisligniinimäärä (L) esiintyy kahdessa muodossa, natiivina (L_N) ja jäännösligniininä (L_R). Bulkkidelignifioitumisreaktiot muuttavat natiivin ligniinin liuenneeksi ligniiniksi (L_D). Kondensoitumisreaktiot muuttavat L_D :n jäännös-ligniiniksi, ja jäännös-delignifioituminen L_R :n inertiksi liuenneeksi ligniiniksi (L_{DI}). Reaktioissa esiintyvät k:t ovat nopeusvakioita ko. reaktioille ja niissä on ilmoitettu, mistä ne ovat riippuvaisia.

Ligniinin lohkeamisen päätyypeistä toisessa tapahtuu kinonimetidirakenteen muodostuminen α -aryylieetterisidoksen katketessa fenolisessa rakenteessa. Toisessa tapahtuu epoksidin muodostuminen α -hydroksyylin omaavan β -

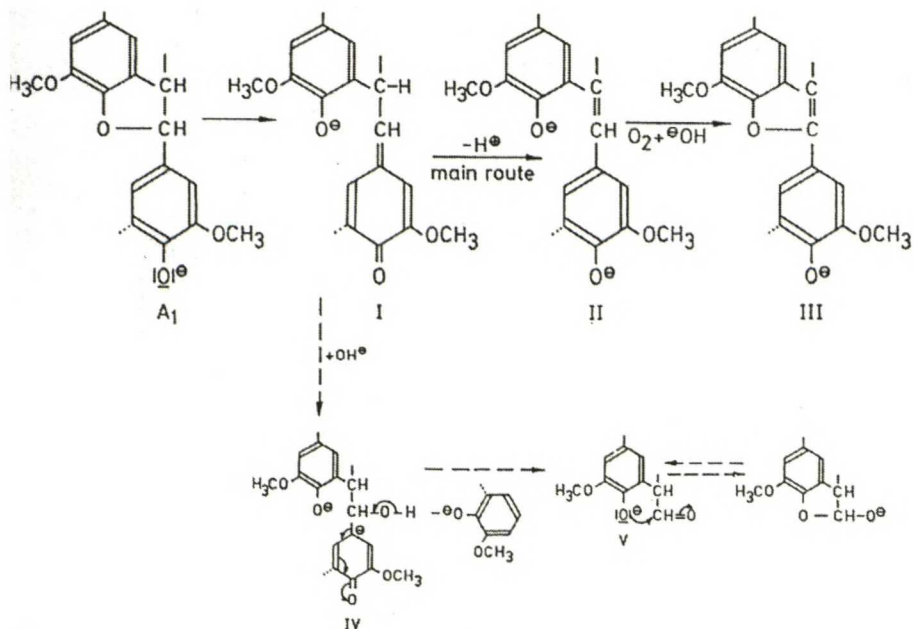
aryylieetteri-sidoksen katketessa ei-fenolisessa rakenteessa./48/

5.1 Fenoliset rakenteet

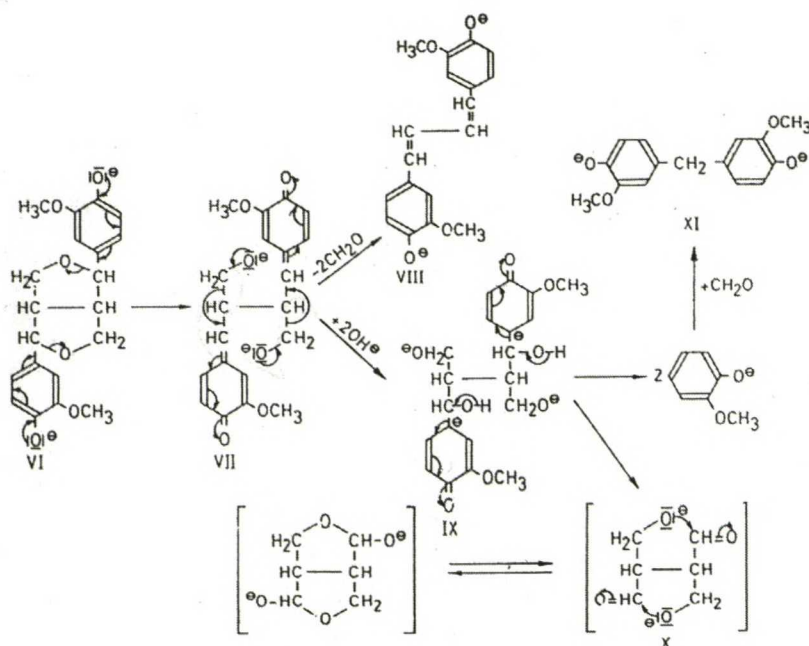
5.1.1 α -Aryyli-eetterisidos

α -Aryyli-eetterisidos on varsin stabiili sen ollessa ei-fenolisessa rakenteessa, mutta fenoliryhmän ollessa vapaana lohkeaa se suuressa määrin keiton aikana. Alkalisessa ympäristössä fenoliset rakenteet esiintyvät fenolaattianioneina. α -Substituentin eliminoituessa muodostuu kinoni-tyyppinen välituote. Jos eliminoitu α -substituentti tässä konversiossa on viereinen aroksyyli-ryhmä, ja jos siihen ei jää C-C-sidosta β -atomin ja vapautuvan fenolisen osan väliin, tapahtuu depolymeroituminen./45, 46/

Fenolisen α -O-4-sidoksen katketessa fenyylikumaraanirakenteessa muodostuu kinonimetidi-rakenne I (kuva 22). Tämän jälkeen saadaan stilbeenirakenne II protonin tai formaldehydin lohkeamisen kautta. Vapaa fenolinen pinoresinolirakenne reagoi samalla tavoin kuin fenyylikumaraanirakenne. Siinä on vapaa *p*-hyd-roksyyli-ryhmä, joka vaaditaan muodostamaan haluttu kinonimetidi-rakenne ja samalla tapahtuu eetterisidoksen katkeaminen (VII)(kuva 23). Tämän jälkeen tapahtuu formaldehydin lohkeaminen ja muodostuu diaryylidieeni-rakenne (VIII)./45/



Kuva 22. α -Aryyli-eetterisidoksen katkeaminen fenyylikumaraanityyppisestä ligniinistä.

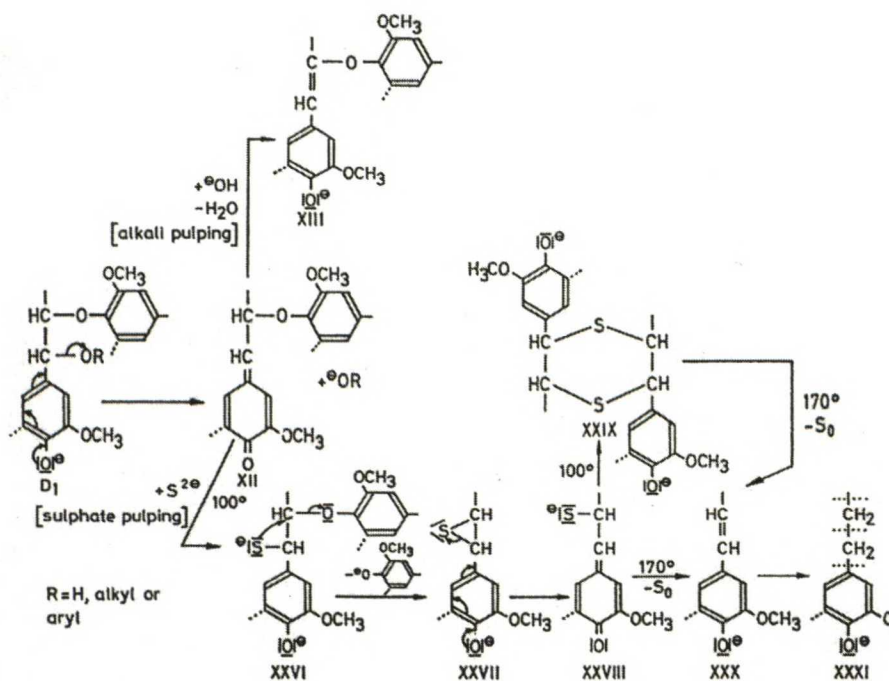


Kuva 23. Pinoresinirakenteen reagoiminen sulfaattikeitossa.

5.1.2 β -Aryyli-eetterisidokset

Suurin osa ligniinin fenyylipropaaniyksiköistä on liittynyt toisiinsa β -aryyli-eetterisidoksilla. 25-30 %:ssa fenyylipropaanien sisäisistä sidostyypeistä ovat β -O-4-sidoksia ja koivun ligniiniyksiköistä puolet ovat liittyneet toisiinsa näillä sidoksilla. Näiden sidosten tärkeimmät pilkkoutumistuotteet ovat koniferyylialkoholi ja enoli-eetteri./49/

Kuvassa 24 on esitetty tapaus, jossa fenolisissa rakenteissa fenolaatti-anioni muodostaa kinonimetidisen välituotteen (XII), ja jos rakenteessa on α -eetterisidos, se katkeaa. Sidoksen katkeamisen jälkeen reaktion jatkumisella on kaksi mahdollisuutta, enolisaatio tai nukleofiilin liittyminen. Enolisaation ja nukleofiilisen liittymisen aiheuttavat hydroksyyli- ja sulfidi-ionit. Ne reagoivat eri tavoin: a) hydroksidi-ioni, reagoi emäksenä aiheuttaen protonin lohkeamisen (eliminaatio), muuttaa kinonimetidin alkalistabiiliksi styreeniksi, stilbeeniksi tai 1,4-diarylbuta-1,3-dieenirakenteeksi (XIII), eikä β -sidos katkea, b) sulfidi-ioni, reagoi nukleofiilina, jolloin saadaan bentsyylimerkaptaneja (XXVI). Liittymisen jälkeen tioliryhmä hyökkää β -hiileen muodostaen episulfidirakenteen (XXVII) lohkaisten samalla aroksyyli substituentin fenolaattianionina. Renkaan aukeamisen jälkeen muodostuu metyleenikinonivälituote, jossa tioliryhmä on β -asemassa (XXVIII). Tästä tapahtuu helposti dimerisoituminen 1,4-ditiaanirakenteeksi (XXIX). Rikin hajotessa alkuaainerikiksi syntyy näistä rakenteista styreenirakenteita (XXX) ja alkyylisubstituoitua guajakolia (XXXI)./45, 46/



Kuva 24. Fenolisen β -aryyli-eetterirakenteen pääreaktiot alkali- (yläosa) ja sulfaattikeiton (alaosa) aikana.

β -Eetteri reagoi melkein täysin kinonimetidivaiheen kautta. Kinonimetidin muodostuminen riippuu sekä lämpötilasta että pH:sta. β -Eetterin homolyttinen lohkeaminen tapahtuu korkeissa lämpötiloissa ($> 160^\circ\text{C}$) sekä alhaisilla pH-arvoilla, vaikkakin joitakin kinonimetidisiä tuotteita muodostuu jo pH 7:ssä 110°C :ssa./50/

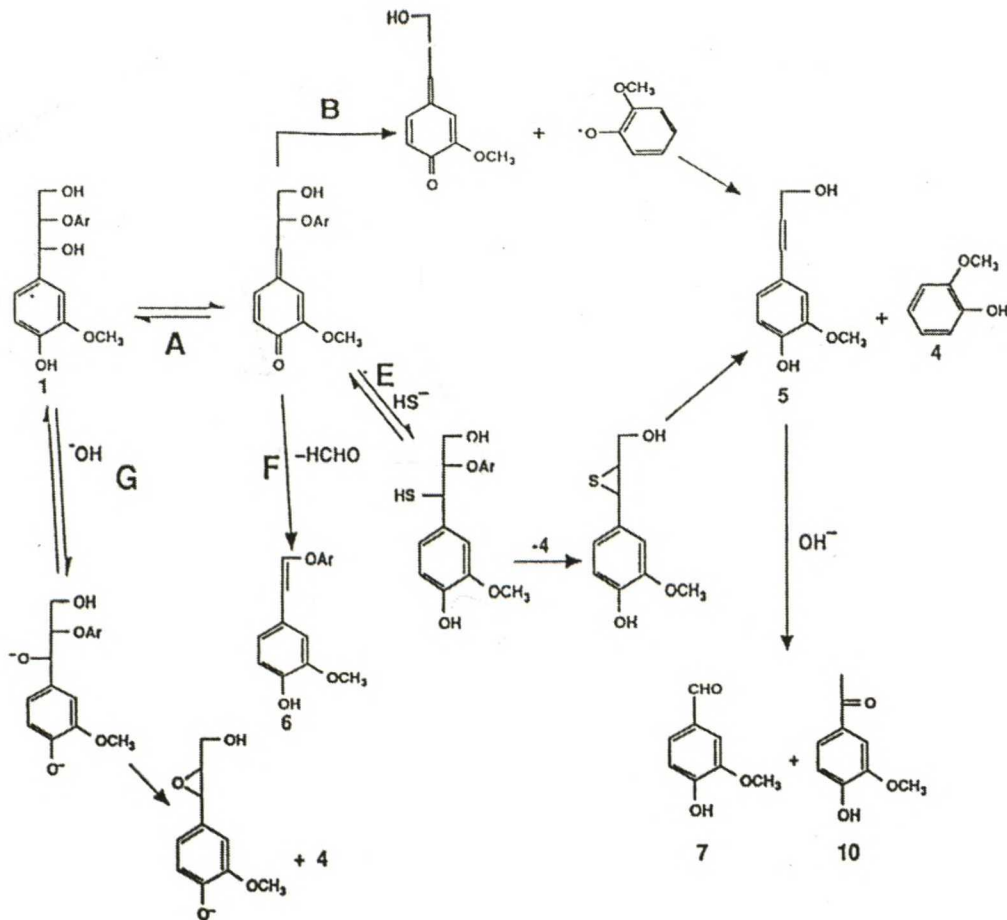
β -Aryyli-eetterisidosten hajoamisen määrä on riippumaton käytetystä hydroksidi- ja vetysulfidi-konsentraatioista, kun pH pidetään suhteellisen korkeana (>12), jolloin turvataan fenolisten hydroksyyli-ryhmien täydellinen ionisoitumisaste ($\text{pK}_a \sim 10$). Tehollisen alkalien kasvaessa $0,1 \rightarrow 4,0 \text{ M}$, nousee sidoksen katkeamisnopeus vain kaksinkertaiseksi. Sidoksen katkeamisen aktivoitumisenergiaksi on määritetty $134 \pm 16 \text{ kJ/mol}$ sekä tuotteen muodostumiselle (guajakolin) $131 \pm 18 \text{ kJ/mol}$ alkalisessa liuoksessa ja $121 \pm 16 \text{ kJ/mol}$ valkolipeässä./51/

Ulkoiset nukleofiilit (hydroksidi- ja vetysulfidi-ionit) kilpailevat sisäisten nukleofiilien, karbanionien, kanssa reaktiivisista kinonimetidirakenteista. β -aryylieetterirakenteiden kohdalla ulkoisen nukleofiilin liittyminen johtaa aryylieetterisidoksen katkeamiseen. 1) hydroksidi-ionipitoisuuden tulisi olla alkuvaiheessa olla alhaisempi kuin konventionaalisessa sulfaattikeitossa ja se saisi vaihdella suhteellisen vähän keiton aikana, 2) vetysulfidi-ionipitoisuuden tulisi olla niin korkea kuin mahdollista, erityisesti alku- ja päävaiheessa./46/

Sulfidin kulutus on suurempi korkeammissa lämpötiloissa johtuen joko suuremmasta diffuusiosta tai suuremmasta reaktiomäärästä korkeammassa lämpötilassa. Kasvava alkalisuus lisää reaktioiden määrää, sulfidin kulutus kasvaa, sivureaktioiden määrä kasvaa ja merkaptaanien määrä lisääntyy ligniinin demetyloitessa./50/

Kuvassa 25 on esitetty kinonimetidin mahdolliset reagoimistavat. Ne ovat kaikki riippuvaisia keittolämpötilasta ja nukleofiilin tai alkalien läsnäolosta./52/

- 1) Reittiä A saattaa syntyä seos lähtöaineita ja isomeroituneita lähtöaineita. Tämä tapahtuu, kun reaktiosysteemissä on vettä. Tämä on hidas reaktio.
- 2) Kinonimetidi saattaa lohjeta homolyttisesti muodostaen uuden kinonimetidin ja guajakoksiradikaalin, joista myöhemmin muodostuu guajakolia ja koniferyyialkoholia (reitti B). Tätä tapahtuu ainoastaan alhaisilla pH-arvoilla ja korkeissa lämpötiloissa.
- 3) Sulfidin läsnäollessa, vetysulfidi-ioni, β -eetterin lohkeaminen thiraaenin muodostuessa (reitti E).
- 4) Formaldehydin lohkeamisen seurauksena syntyy enoli-eetteri (reitti F). Tätä reaktiota suosii korkea alkalisuus ja se on kilpailukykyinen nukleofiiliselle hyökkäykselle pH:ssa 14.
- 5) Lähtöaine saattaa pilkkoutua molekyylin sisäisellä guajakolin lohkeamisella bentsyylialkoksidin vaikutuksesta (reitti G).

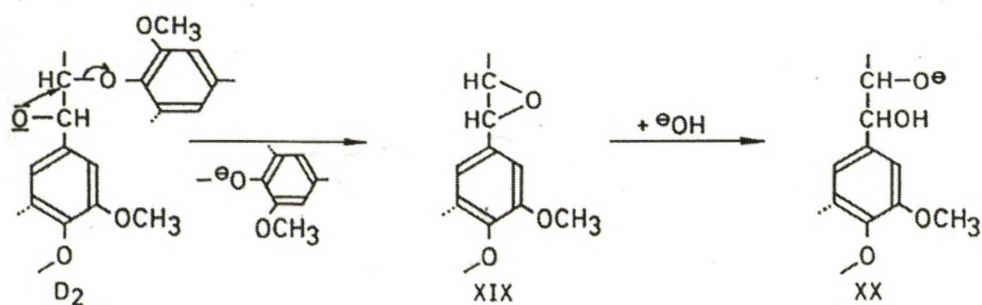


Kuva 25. Kinonimetidin mahdolliset reaktiot sulfaattikeiton tapauksessa, Ar=2-metoksifenoksidi.

5.2 Ei-fenoliset rakenteet

5.2.1 β -Aryyli-eetterisidokset

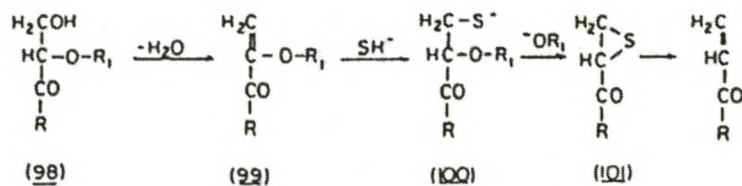
β -Aryyli-eetterisidos vaatii katketakseen vapaan hydroksyyli ryhmän α - tai γ -hiilessä. Tämän ryhmän ionisoituessa tapahtuu sidoksen katkeaminen (kuva 26). Sidoksen katketessa muodostuu epoksidi-väliuotteen (XIX). Epoksidi reagoi nukleofilin kanssa keittoliuoksessa (OH^-) muodostaen hydroksiderivaattoja, 1,2-glykoleja (XX) ja 1,2-monotioglykoleja. Tämä reaktio on erittäin tärkeä onnistuneelle delignifioitumiselle, koska se pilkkoo ligniiniä muodostaen uusia fenolisia rakenteita./45, 46/



Kuva 26. Ei-fenolisen β -aryylieetterisidoksen katkeaminen epoksidi-välivaiheen kautta sulfaattikeitossa.

5.2.1.1 α -Karbonyylin sisältävät rakenteet

Ei-fenolisissa rakenteissa olevien β -aryylieetterisidosten katkeaminen paranee huomattavasti niissä olevien α -karbonyylien ansiosta. Alkalinen lohkeaminen epoksidivälivaiheen kautta tapahtuu 40 kertaa ja sulfidolyyttinen lohkeaminen n. 10^6 kertaa nopeammin kuin karbonyylittömissä rakenteissa. α -Karbonyylin sisältävän ligniinin malliaineen (98) alkalisisessa lohkeamisessa muodostuu veden lohjetessa enonivälituote (99) (kuva 27). Vetysulfidi-ionin liittyy enoniin muodostaen ketotiolin (100). Tästä ketotiolista katkeaa molekyylin sisäisesti eetterisidos ja muodostuu β,γ -episulfidi (101) samalla tavalla kuin α,β -episulfidi muodostuu fenolisessa β -eetterissä (kuva 26).^{8/}

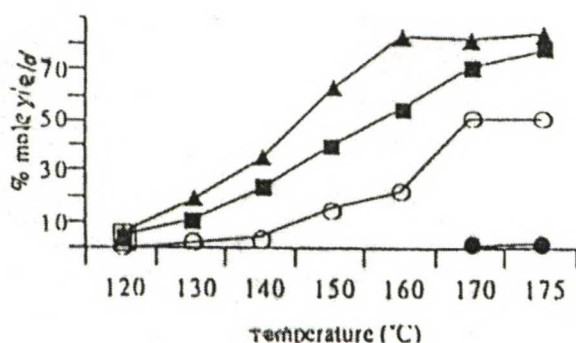


Kuva 27. α -Karbonyyliryhmän sisältämän (veratryyliyglyseroli- β -aryylieetteri)-malliaineen alkalinen lohkeaminen.

5.2.1.2 Hajoamiskinetiikkaa

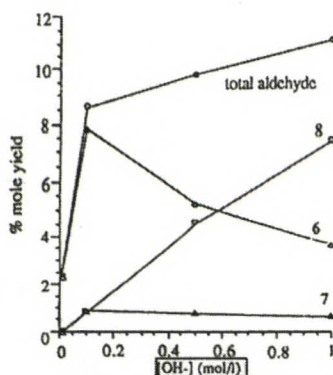
Ei-fenolisen β -O-4-sidoksen katkeamisnopeuteen vaikuttaa alkuperäisen rakenteen hydroksyylien (α - ja γ -hiilissä) ionisoitumisaste, koska ionisoituminen on reaktion ensimmäinen vaihe./53/

Guajakoli on ei-fenolisen β -etterin katkeamisen päätuote (60-70 %). Kuvasta 28 havaitaan sen muodostumisen riippuvuus hydroksidi-ioni konsentraatiosta eri lämpötiloilla. Guajakolia muodostuu sitä nopeammin mitä korkeampi on hydroksyyli-ionipitoisuus ja samanaikaisesti malliainetta hajoaa samassa suhteessa. Muista pilkkoutumistuotteista voidaan todeta, että niin triolin (*erythro*- ja *threo*-4-O-etyyli-guajasyyliglyseroli), aldehydisten tuotteiden sekä vanilliinin muodostuminen lisääntyvät alkalisuuden kasvaessa 0,01 M \rightarrow 1,0 M:een./54/



Kuva 28. Guajakolin muodostumisen riippuvuus malliaineesta (1-(4-etoksi-3-metoksifenyyli)-2-(2-metoksifenoksi)-1,3-propaanidioli) eri hydroksyyli-ionikonsentraatioilla lämpötilan funktiona. • 0,01 M, ○ 0,1 M, ■ 0,5 M ja ▲ 1,0 M [OH⁻] reaktioajan ollessa 2 h.

Kuvassa 29 on esitetty muiden reaktiotuotteiden, vanilliini, etyyliivanilliini sekä asetovanilloni, muodostuminen hydroksyyli-ionikonsentraation funktiona. Siinä huomataan, että näiden tuotteiden muodostuminen ei lisäännä paljoakaan hydroksyyli-ionien lisääntyessä.



Kuva 29. Vanilliinin 8, etyylivanilliinin 6 ja asetovanillonin 7 muodostuminen (1-(4-etoksi-3-metoksifenyyli)-2-(2-metoksifenoksi)-1,3-propaanidioli) eri hydroksyyli-ionikonsentraatioilla lämpötilassa 170 °C.

β -Aryylieetterirakenteissa esiintyvien *threo*- ja *erythro*-muotojen reaktiot seuraavat ensimmäistä kertaluokkaa, mutta seoksena reaktiot eivät ole ensimmäistä kertaluokkaa. *Erythro*-muoto reagoi *threo*-muotoa kaksi kertaa nopeammin./55/

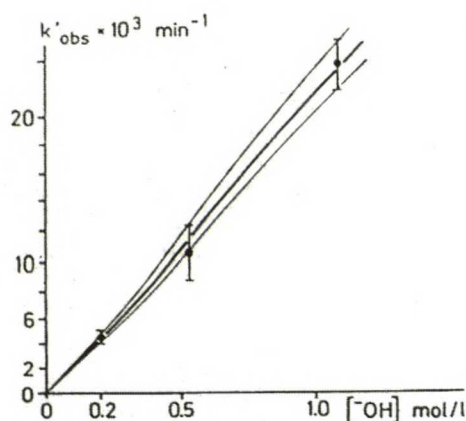
Kuvassa 30 näyttäisi hydroksyyli-ionipitoisuuden ja reaktion nopeusvakion välillä olevan lineaarinen yhteys. Reaktionopeusvakio saavuttanee maksiminsa jollain hydroksyyli-ionipitoisuudella, koska k :n riippuvuus hydroksyyli-ionipitoisuudesta noudattaa yleistä yhtälöä (7).

$$X_{A^-} = \frac{K[HO^-]}{1 + K[HO^-]} \quad (7)$$

Pieni alkalisuuden lisäys kasvattaa reaktionopeutta selvästi. Kasvava hydroksyyli-ionipitoisuus vaikuttaa potenssilla $1,02 \pm 0,11$ reaktionopeuden kasvuun. Vety sulfidi-ionipitoisuuden on todettu myös vaikuttavan hajoamisen nopeuteen potenssilla $0,6 \pm 0,2$. Siten sidoksen reaktionopeusvakion (k'_{obs}) riippuvuus ionipitoisuuksista voidaan esittää muodossa.

$$k'_{obs} = (21 \pm 2) \cdot 10^{-3} \cdot [OH^-]^{1,02} + (45 \pm 11) \cdot 10^{-3} \cdot [SH^-]^{0,6 \pm 0,2} \quad (8)$$

Sidoksen katkeamisen aktivoitumisenergiaksi on määritetty 134 kJ/mol. Määritetty aktivoitumisenergian alhaisuus ihmetyttää, koska sen suuruus on samaa luokkaa kuin mitä se on fenolisen sidoksen katkeamiselle. Ei-fenolisen sidoksen katkeaminen tapahtuu fenolisen sidoksen katkeamista hitaammin ja vaatii kovemmat olosuhteet. Tämän perusteella voisi olettaa ei-fenolisen sidoksen aktivoitumisenergiankin olevan selvästi fenolisen sidoksen katkeamista suurempi./56/

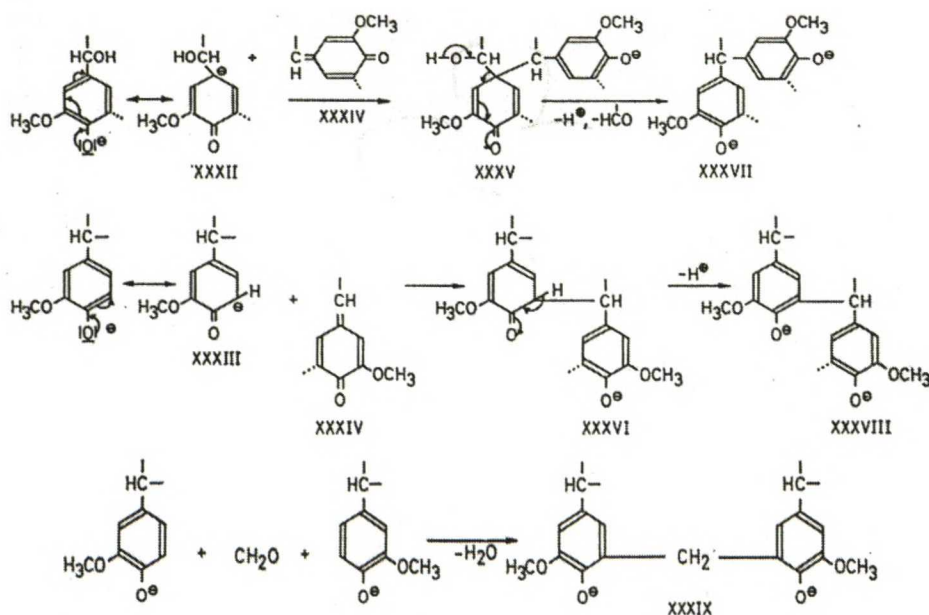


Kuva 30. Hydroksidi-ionikonsentraation ja ei-fenolisen β -aryylieetterisidoksen katkeamisnopeuden välinen yhteys.

5.3 Kondensoitumisreaktiot

Näiden reaktioiden merkitys kasvaa keiton loppua kohden. Tämän reaktiityypin vuoksi delignifointia ei kannata jatkaa loputtomiin. Kondensaatioreaktioiden tuloksena syntyy C-C-sidoksia, jotka eivät katkea alkalisissa oloissa. Kondensaatioreaktioiden esiintyminen on yleensä mahdollista vain substituomattomassa aromaattisen renkaan hiiliatomissa (5-karbanioni). Kuitenkin substituoitu 1-karbanionilla tapahtuu merkittävästi ko. reaktiota. Kondensoitumisreaktioissa (kuva 31) karbanioni liittyy kinonimetidiin

muodostaen sykloidienoleja (XXXV, XXXVI). Sekundaariset reaktiot johtavat dihydroksyyliariylimetaanirakenteiden (XXXVII, XXXVIII) muodostumiseen. Yksi reagoimismahdollisuus on jo aikaisemmin vapautuneen formaldehydin kondensoituminen fenolien kanssa, jolloin syntyy dihydroksidiariylimetaanirakenne./45/



Kuva 31. Tärkeimmät ligniinin kondensoitumisreaktiot sulfaattikeiton aikana.

Kondensoituminen riippuu voimakkaasti substituotumisasteesta ja mitä enemmän substituentteja on sitä vähemmän tapahtuu kondensoitumista. Kondensoituminen ei ole voimakasta lehtipuilla johtuen sen ligniinin substituenttien määrästä./45/

6. KEITON KINETIIKKAA

Sulfaattikeitto voidaan jakaa kolmeen eri vaiheeseen: alku-, pää- ja loppudelignifointivaiheeseen. Reaktionopeus on ensimmäistä kertalukua jäljellä olevan ligniinimäärän suhteen eri vaiheissa. Kertaluku hydroksidi-ioni- ja vetysulfidi-ionipitoisuuksien suhteen vaihtelee eri vaiheiden välillä. Myös liuenneen ligniinin määrä ja ionivahvuus vaikuttavat delignifioitumisnopeuteen eri tavoin keiton eri vaiheissa./57/

Lindgren on esittänyt ligniinin määrän L riippuvuuden ajan t funktiona vakio keitto-olosuhteissa yhtälöllä:

$$L = L_i^o e^{-k_i t} + L_b^o e^{-k_b t} + L_r^o e^{-k_r t} \quad (9)$$

missä alaindeksit i , b ja r kuvaavat alku-, pää- ja loppuvaihetta. Tässä mallissa oletetaan natiivin ligniinin reagoivan kolmella eri mekanismilla. Hän on lähtenyt mallinsa kehittämisessä siitä, että alkuvaine on niin nopea, ettei sillä ole suurta merkitystä kineettisessä tarkastelussa sulfaattikeitossa, eikä ole määrittänyt vakiota k_i ./58/

Teder kuvaa hydroksyyli-ioni- ja vetysulfidi-ionipitoisuuksien sekä lämpötilan vaikutusta delignifioitumisnopeuteen seuraavanlaisella differentiaaliyhtälöllä (10).

$$-\frac{dL}{dt} = A * e^{-E_A/RT} * [OH^-]^a * [HS^-]^b * L \quad (10)$$

L = massan jäännösligniinipitoisuus

t = aika

A = taajuuskerroin

T = absoluuttinen lämpötila, K

E_A = aktivoitumisenergia, kJ/mol

R = kaasuvakio = 8,31641 J/(Kmol)

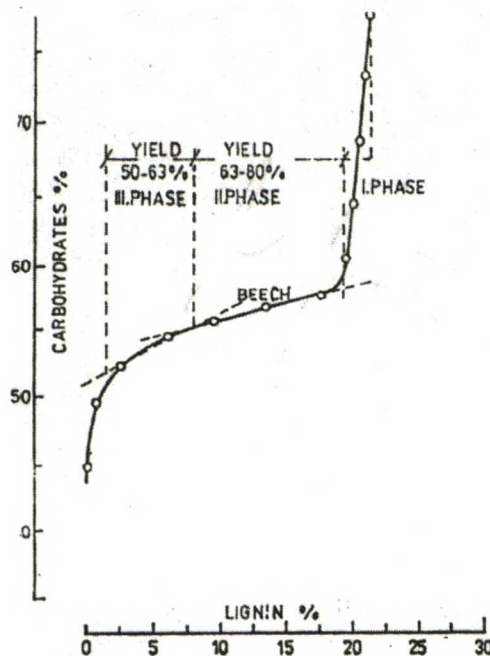
a , b = kokeellisesti määritettävät kertoimet

EkspONENTEISSA esiintyvät vakiot a ja b on määritetty jokaiselle vaiheelle erikseen. Ne on annettu taulukossa 2.

Taulukko 2. Kertoimien vaikutus yhtälöön (10) eri osissa tehollisen alkalin ollessa 13-41% ja sulfiditeetin 30-35 %./59/

	a	b	E_a, kJ/mol
Alkuvaihe	0	0	60
Päävaihe	0,7-0,8	0,1-0,4	150
Loppuvaihe	0,7	0	120

Kuva 32 esittää hiilihydraattien ja ligniinin menetystä keiton eri vaiheiden aikana./59/



Kuva 32. Keiton eri vaiheissa tapahtuvat hiilihydraattien ja ligniinin menetykset pyökissä.

Hiilihydraattien pilkkoutuminen voidaan selittää lähes täysin hydroksyyli-ionikonsentraatiolla ja lämpötilalla, kun taas ionivahvuudella eikä vetysulfidi-ionipitoisuudella ole siihen merkittävää vaikutusta. Selektiivisen delignifioitumisen saavuttamiseksi vaaditaan alhaista alkalisuutta./57/

6.1 Alkudelignifiointi

Alkuvaihe (ID) jaetaan kahteen osaan ID₁ ja ID₂. Niiden aikana liukenee 13 ja 11 % alkuperäisestä ligniinistä. Alkuvaiheen delignifioitumisnopeutta kuvaa yhtälö (11). Kondon /60/ mukaan ensimmäinen vaihe on kertaluvultaan määrittelemätön ja toinen vaihe ensimmäistä kertalukua ligniinin suhteen. Alkudelignifioitumisen nopeuden on todettu olevan riippumaton keittoliuoksen hydroksyyli- ja vetysulfidi-ionikonsentraatiosta (taulukko 2), kun tehollisen alkalin määrä on 13-41% ja sulfiditeetti 30-35 %. ID₁ aikana katkeavat pääasiassa fenoliset α -aryylieetterisidokset, johtuen niiden paremmasta reaktiivisuudesta. Fenoliset β -aryylieetterisidokset katkeavat osittain ID₂:n aikana. Tämän toisen vaiheen delignifioitumisnopeuden määrää näiden sidosten katkeaminen. Alkuvaiheen loppupuolella vapautuu koniferyylialkoholia β -aryylieetterisidosten katkeamisen vaikutuksesta. β -aryylieetterisidosten katkeamisen aktivoitumisenergia on 125 kJ/mol./60, 61/

Yleisesti alkudelignifiointivaiheen aktivoitumisenergian määrittämistä pidetään vaikeana vaiheen nopeuden takia. Taulukossa 2 on esitetty aktivoitumisenergiaksi alkuvaiheelle 60 kJ/mol. Tämä vaikuttaisi kuitenkin liian alhaiselta, koska fenolisten rakenteiden aktivoitumisenergia on kuitenkin selvästi suurempi.

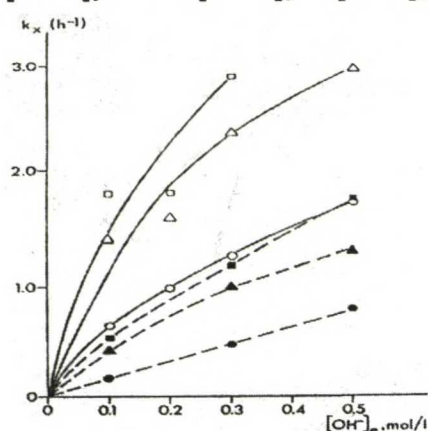
Alkuvaiheen delignifioituminen on paljon hitaampaa kuin hiilihydraattien liukeneminen. Hiilihydraatteja liukenee pyökistä alkudelignifioinnin aikana 17,1 %, kun ligniiniä liukenee vain 1,6 % puusta laskettuna (kuva 42)./59/

6.2 Päädelignifiointi

Tämä on delignifioitumisen päävaihe. Muutos alkuvaiheesta päävaiheeseen havaitaan, kun alkalikulutus laskee tai kun hiilihydraattimenetys alkaa pienetä ligniinin alkaessa liueta. Sen aikana liukenee n. 60 % ligniinistä (11,4 % puusta laskettuna). Tässä vaiheessa hiilihydraattien liukeneminen on paljon vähäisempää kuin alkuvaiheen aikana (5,6 % puusta laskettuna). Päävaiheen katsotaan loppuvan ligniinien reaktioiden hidastuttua huomattavasti. Päävaiheen delignifioitumisnopeus määräytyy tällöin kemiallisten reaktioiden nopeuksien mukaan, joihin taas vaikuttavat alkalisten keittoliuosten sisältämät kemikaalit. Tämän vaiheen aktivoitumisenergiaksi Teder /57/ on määrittänyt 150 kJ/mol, kun taas Lindgren /62/ on saanut alhaisemman aktivoitumisenergian 127 kJ/mol. Hydroksyyli-ionikonsentraation merkitys on vetysulfidi-ionikonsentraatiota suurempi päävaiheessa (taulukko 2)./57, 58/

Kuvasta 33 havaitaan koivun päävaiheen delignifioitumisen nopeutuvan, kun alkuvaiheen alkalikonsentraatiota ja sulfiditeettiä kasvatetaan. Delignifioitumisnopeusvakiota päävaiheessa voidaan kuvata myös yhtälöllä (11)./63/

$$k = 1,6 * [OH^-]_e + 2,3 * [OH^-]_e^{0,5} * [HS^-]_b^{0,4} \quad (11)$$



Kuva 33. Alkuvaiheen hydroksidi-ionikonsentraation vaikutus reaktionopeusvakioon bulkkivaiheessa eri vetysulfidi-ionipitoisuuksilla, o [HS⁻] 0,0; Δ [HS⁻] 0,1; □ [HS⁻] 0,2 mol/l. _____ koivu, ----- mänty.

Lindgrenin mallin mukaan vetysulfidin, hydroksyyli-ionin ja lämpötilan vaikutus päädelignifiointivaiheessa on seuraavanlainen:

$$k_b = \left(a[HS^-]^b + c[OH^-][HS^-]^b \right) \exp^{\frac{E_{ab}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{443} \right)} \left(1 + d[Na^+] - 1,3 \right) \quad (12)$$

Tämä on johdettu vetysulfidi-ionipitoisuuden ollessa välillä 0,1-0,6 M. Tämän kineettisen mallin mukaan delignifioituminen pysähtyy, kun vetysulfidi-ionipitoisuus lähestyy nollaa.

Taulukossa 3 on esitetty yhtälöissä esiintyvät vakiot lehtipuun tapauksessa.

Taulukko 3. Yhtälöissä (9), (12) ja (13) esiintyvien vakioiden arvot, eksponentit sekä eri vaiheiden aktivoitumisenergiat.

Parametri	Lehtipuu
$L_b + L_r$	21,4
a	0,087
b	0,41
c	0,182
d	-0,17
g	0,0033
h	0,0055
E_{ab} (kJ/mol)	117
E_{ar} (kJ/mol)	135

Delignifioitumisnopeutta määräävistä reaktioista tärkein on ei-fenolisen β-aryylieetterisidoksen katkeamisnopeus. Reaktiot synnyttävät uusia vapaita fenolisia rakenteita ja aiheuttavat siten α- ja β-aryylieetterisidosten purkautumista. Konjugoituneiden rakenteiden syntyminen sekä niiden ja kinonimetidiväliuotteiden väliset kondensoitumisreaktiot ovat lisäksi päävaiheen tärkeitä reaktioita. Primaariset, β-aryylieetterisidoksia sisältävät kondensaatiotuotteet, voivat fragmentoitua jossakin määrin uusiksi fenolisiksi ja

konjugoiduiksi rakenteiksi./64/

Ei-fenolisten β -eetterisidosten reaktiivisempi *erythro*-muoto liukenee päävaiheen alussa, kun taas vähemmän reaktiivinen *threo*-muoto hydrolysoituu myöhemmässä vaiheessa. *Erythro*-muoto reagoi neljä kertaa nopeammin kuin *threo*-muoto 160 °C:ssa alkalisuuden ollessa suhteellisen korkea (1,0 M NaOH)./65/

Fenolisten α - ja β -eetterisidosten alkalinen hydrolyysi on merkittävän nopeata 160 °C:ssa. Päävaiheen alkupuolella aktivoitumisenergiat vaihtelevat kirjallisuudessa välillä 113-160 kJ/mol./45, 46/

Vähenevä ionivahvuus ja kasvava vetysulfidi-ionipitoisuus lisäävät päävaiheen delignifioitumisnopeutta (yhtälö 12). Hiilihydraattien pilkkoutumiseen ionivahvuudella ei juurikaan ole merkitystä. Haluttaessa hyvää selektiivisyyttä on välttämätöntä saavuttaa alhainen Na^+ -pitoisuus loppuvaiheessa. Päävaihe taas muuttuu loppuvaiheeksi, kun delignifioitumisnopeus hidastuu./57/

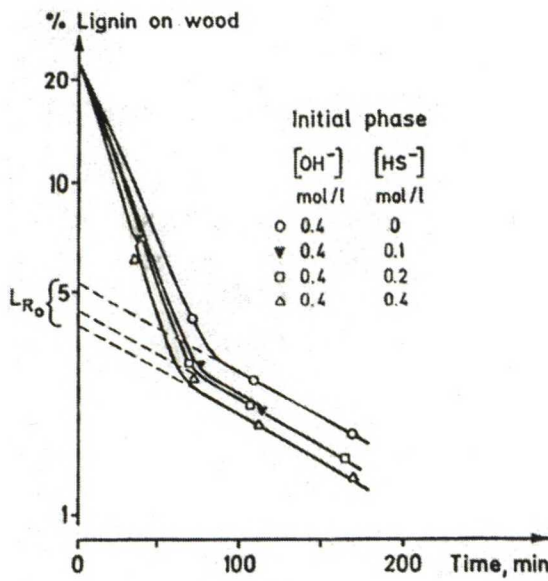
6.3 Loppudelignifiointi

Loppudelignifioitumisvaiheen aikana tapahtuvat ligniini-reaktiot ovat hitaita. Ligniiniä liukenee puusta laskettuna 7,3 % sekä hiilihydraatteja liukenee 5,7 %. Tämän vaiheen aktivoitumisenergiaksi Lindgren on määrittänyt 146 kJ/mol. Delignifioitumisnopeus on riippuvainen keitto-olosuhteista. Jäännösvaiheen kondensoitumisreaktiot vaikeuttavat huomattavasti delignifioitumista./58, 59, 64, 68/

Aiempien osien olosuhteet vaikuttavat, yhtä hyvin kuin jäljellä olevan ligniinin määrä, siihen, että loppuvaiheessa delignifioituminen tapahtuu melko hitaasti. Esim. alkuvaiheen vetysulfidi-ionipitoisuuden nostaminen ei vaikuta

delignifioitumisen nopeuteen loppuvaiheessa, mutta lisää delignifioitumista päävaiheessa ja näin ollen vähentää jäännösligniinin määrää. Tämä havaitaan kuvasta 34./57/

Päävaiheen alhainen hydroksyyli-ioni- tai vetysulfidi-ionipitoisuus lisäävät jäännösligniinin määrää. Laskettaessa 1/4 hydroksyyli-ioni- tai 1/3 vetysulfidi-ionipitoisuutta jäännösligniinin määrä kasvaa puolella./72/



Kuva 34. Alkuvaiheen HS⁻-konsentraation muutosten vaikutus loppuvaiheen delignifioitumiseen.

Lindgrenin mallin mukaan loppuvaiheen delignifioituminen on riippumaton vetysulfidi-ionipitoisuudesta ja ionivahvuudesta./58/

$$k_r = \left(g + h[OH^-] \right) \exp \frac{Ea_r}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{443} \right) \quad (13)$$

Alkuvaiheen lämpötilalla ei ole vaikutusta loppuvaiheen delignifioitumisnopeuteen. Korkeammalla keittolämpötilalla päävaiheessa selvä

ligniinin määrää vähentävä vaikutus. Liian alhaisella alkalisuudella on haittavaikutuksia. Se aikaansaa kondensaatioreaktioita ja kuitujen turpoamisaste pienenee. Silloin diffuusio heikkenee ja ligniini saostuu kuitujen sisäpuolelle. /69/

Haluttaessa lisätä keiton delignifioitumista täytyy olosuhteet valita kompromissina delignifioitumisen ja hiilihydraattien pilkkoutumisen väliltä. Muutamia peruseriaatteita ovat seuraavat:/70, 71/

1: Hydroksidi-ionipitoisuuden pitäisi olla mahdollisimman alhainen keiton alkuvaiheessa ja koko keiton aikana sen pitoisuus ei saisi vaihdella kovinkaan paljoa. Paikallisia, hyvin matalia alkalisuuksia tulisi välttää ja alkalikonsentraatiota tulisi ylläpitää keiton loppuun asti.

2: Vetysulfidi-ionipitoisuuden tulisi olla niin korkea kuin mahdollista keiton alkuvaiheessa sekä päävaiheen alussa. Erityisesti ns. vapaiden vetysulfidi-ionien konsentraatio on tärkeä. Tyypillisessä perinteisessä sulfaattikeitossa nämä vapaat ionit kuluvat loppuun jo keiton alussa. Tämän vuoksi voi olla vaikeuksia saada jäännösligniini liukenemaan.

3: Liuenneen ligniinin ja natrium-ionipitoisuuden tulisi olla alhaisia keiton aikana, erityisesti loppuvaiheen alussa.

4: Lämpötilan pitäisi pitää "alhaisena" erityisesti päävaiheen alussa ja lopussa. /71/

Lisäksi Kuba on määritellyt pää- ja loppuvaiheen delignifioitumisnopeudelle:

$$\frac{dL}{dt} = A_1 * \exp(-14410/T) * \left[b - \frac{1}{\alpha} * \ln t \right] * [NaSH]^{0,31} * (L - L_{\infty}) \quad (14)$$

Tässä yhtälössä on tehty muutamia yksinkertaistuksia:

1) Vetysulfidi-ionipitoisuus on vakio koko keiton ajan (päätelty, kun on löydetty yhtä paljon niin alkukeitossa kuin mustalipeässäkin)

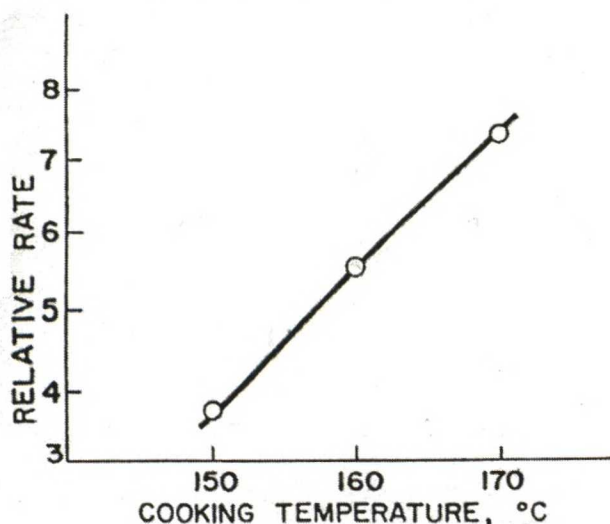
2) jäännöstermi L_{∞} on saavutettavissa maksimikeittolämpötilassa ja on muotoa $L_{\infty} = \exp(6886 * T^{-1} - 16,164) / 67$

7. SAANTOON VAIKUTTAVAT KEITTOTEKIJÄT

Tässä kappaleessa käsitellään ainoastaan lehtipuukeittoja, jos muuta ei mainita.

7.1 Lämpötila

Keittolämpötilaa nostettaessa 150 °C:sta 170 °C:een delignifioitumisnopeus kaksinkertaistuu (kuva 35). Saman kappaluvun saavuttamiseksi tarvitaan korkeammassa lämpötilassa lyhyempi aika saannon laskiessa. Lämpötilalla (150-170 °C) ei ole saantoa heikentävää vaikutusta tietyssä ligniinipitoisuudessa. Käytettäessä samaa keittoaikaa korkeampi lämpötila alentaa saantoa./73, 74/



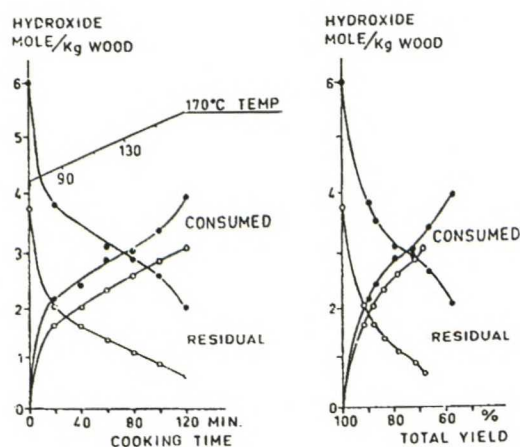
Kuva 35. Keittolämpötilan vaikutus delignifioitumisnopeuteen. Keitto-olosuhteet ovat EA 12 %, sulfidiannos 2 %.

7.2 Tehollinen alkali

Tehollisen alkalin ($\text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}$) määrä ilmoitetaan NaOH:na (vanha tapa oli ilmoittaa Na_2O :na). Na_2S :n läsnäolo tuottaa ligniinin kanssa reagoivia vetysulfidi-ioneja. NaOH:n reagoivana osana ovat hydroksyyli-ionit. Ne hajottavat hiilihydraatteja, mutta ovat edellytys riittävälle delignifioitumiselle. Merkittävä

osa keittoon annostellusta alkalista kuluu ensimmäisten 20 minuutin aikana, 40-50 % riippuen käytetystä alkalin määrästä. Siitä osa kuluu asetyyliryhmien hydrolyysiin, osa liuenneiden uuteaineiden happamien reaktiotuotteiden neutralointiin ja loput hiilihydraattien päätepilkkoutumisesta vapautuneiden happopitoisten tuotteiden neutraloimiseen. Samaan aikaan puuaineksesta vain 10 % liukenee. Nopean alkukulutuksen jälkeen alkalin kulutus liuennutta ainesta kohden tasaantuu aina keittolämpötilaan saakka. Ennen varsinaisen delignifioitumisen alkua on alkalista kulunut jo 65-70 %./23a, 75/

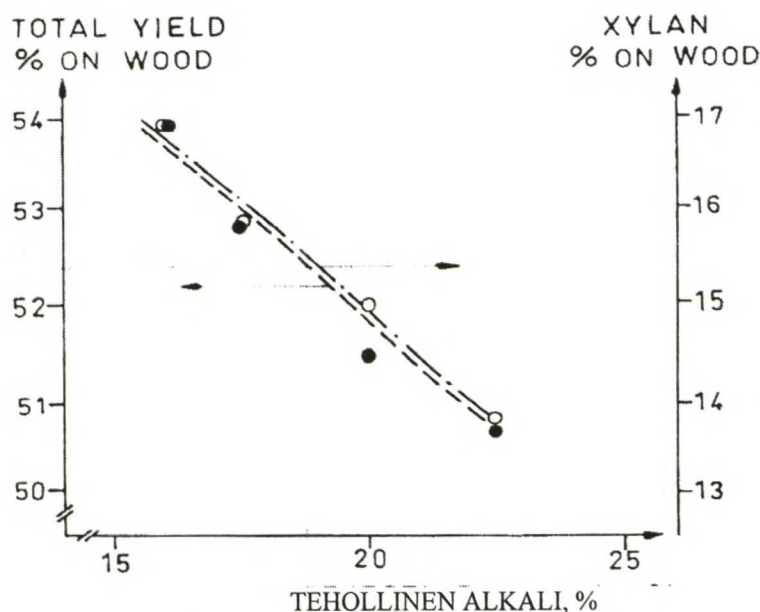
Yli 150 °C lämpötiloissa alkalikulutus taas kasvaa johtuen sekundaarisen päätepilkkoutumisen alkamisesta. Kasvu korostuu suuremmilla alkaliannoksilla (kuva 36). Tämän vuoksi konventionaalisen keiton maksimilämpötilassa alkalikonsentraatio on alhainen./23a/



Kuva 36. Alkalin kuluminen kahdella tehollisella alkalilla keiton edetessä sekä jäännösalkalipitoisuus keiton eri vaiheissa (EA o 15 % ja • 24 %).

Alkalisuuden noustessa saanto laskee johtuen lähinnä hiilihydraattien nopeutuneista reaktioista (kuva 37). Kuitenkaan alhaiset alkaliannokset eivät paranna delignifioinnin selektiivisyyttä. Alkalia täytyy olla keitossa hieman enemmän kuin mitä sitä kuluu sen aikana, jottei tapahtuisi ligniiniperäisen aineksen takaisin adsorpoitumista kuituihin. Tämä aiheuttaisi vaikeuksia

valkaisun aikana. Aurell /76/ on havainnut tutkimuksissaan keittoajan lyhenevän puoleen lisättäessä 3 %-yksikköä tehollista alkalia. Saannon lasku, jokaista lisättyä 1 % tehollista alkalia kohden, on 0,5-1,0 % tietyssä kappatasossa. /76/



Kuva 37. Tehollisen alkalin vaikutus massa- (●) ja ksylaanisintaan (○).

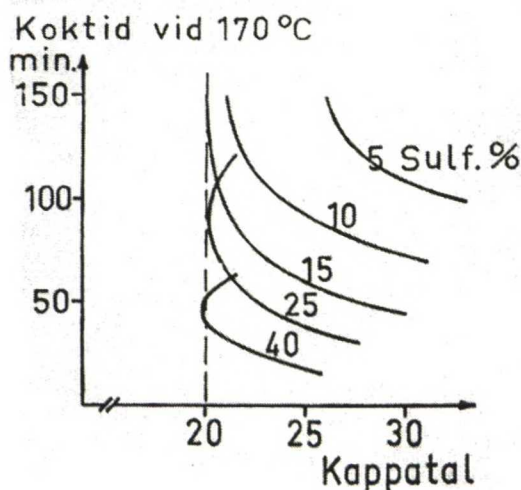
Hatton /77/ on määrittänyt kokeissaan delignifioitumisen selektiivisyyttä kuvaavan suureen. Mitä suurempi tämä suure on sitä parempi "hyötysuhde" saavutetaan keitossa. Siinä havaitaan paras tulos kappaluvussa 12 alkaliannoksella 16 %. Käytettäessä suurempia tai pienempiä alkaliannoksia tehokkuus alenee kappavälillä 8-19. /77/

1 % lisäys (NaOH) vähentää saantoa 0,4 %. Yli 150 °C lämpötilassa glukosidisten sidosten alkalinen hydrolyysi alkaa vaikuttaa. Näiden katkeamisessa vapautuu uusia pelkistäviä karbonyyliyhteyksiä, joista alkaa sekundaarinen päätepilkkoutuminen. Delignifioinnissa hajoaa puolet hemiselluloosista ja 10-15 % selluloosasta. Vähäinen selluloosamenetys johtuu sen korkeasta polymeroitumisasteesta ja suhteellisen hyvästä kestävyyydestä hydroksyyli-ioneja vastaan /34/

7.3 Sulfiditeetti

Na_2S :ta lisätään keittoon nopeuttamaan delignifioitumista. Ligniinin liukeneminen paranee selvästi lisättäessä alkaliseen keittoliuokseen sulfidia. Ligniinin parempi pilkkoutuminen ja liukeneminen selittyy osittain tasaisemmalla ja laajemmalla aryylietteri-sidosten katkeamisella kuin ilman sulfidia./48/

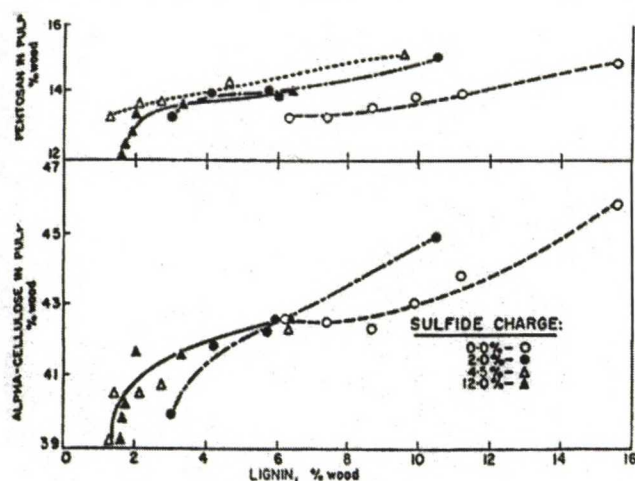
Kuvassa 38 on esitetty sulfiditeetin vaikutus keittoaikaan ja kokonaissaantoon. Siitä havaitaan, että mitä suurempi on sulfiditeettitaso sitä lyhyempi keittoaika tarvitaan tietyn kappatason saavuttamiseen. Suuremmalla sulfiditeetilla päästään alhaisempaan kappaan saannon säilyessä./23b/



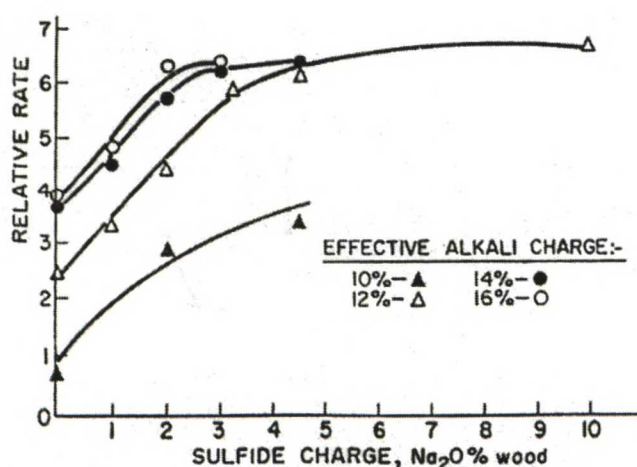
Kuva 38. Sulfiditeetin vaikutus keittoaikaan tietyssä kappaluvussa, EA 17,73-21,87 % riippuen sulfiditeetista.

Kuvassa 39 on esitetty hiilihydraattien määrä massassa ligniinin suhteen. Siitä havaitaan, ettei korkeilla ligniinipitoisuuksilla (yli 6 % puusta) ole suuria eroja hiilihydraattipitoisuudessa massassa lukuunottamatta tapausta, jossa sulfidia ei ole käytetty lainkaan. Siinä hiilihydraattipitoisuus on 2 % alhaisempi kuin tapauksissa, joissa sulfidia on käytetty. Kun massan ligniinipitoisuus laskee alle 3 % puusta laskettuna, ei kannata käyttää suurempaa sulfidiannosta kuin 4,5 %. Tällöin saavutetaan riittäväällä alkalisuudella maksimidelignifioitumisnopeus

(kuva 40). Suuremmalla sulfidiannoksella tapahtuu merkittävää hiilihydraattipitoisuuden laskua, jos halutaan alhaisiin ligniinipitoisuuksiin./69/



Kuva 39. Sulfidiannoksen vaikutus hiilihydraattien määrään massassa ligniinin suhteen, EA 12 %; lämpötilan nosto 1 °C/min.; keittolämpötila 170 °C.

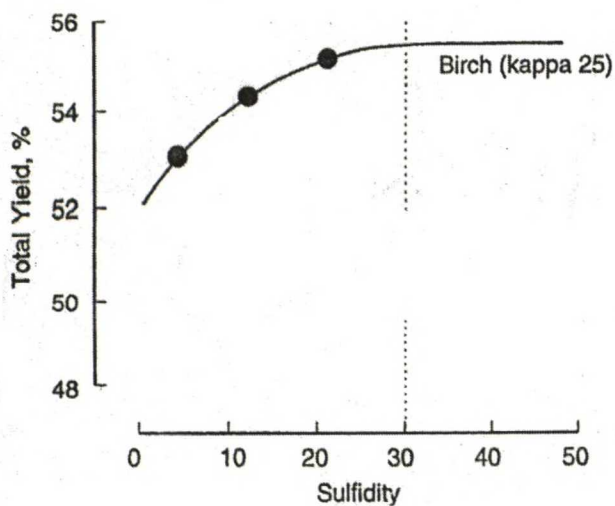


Kuva 40. EA:n vaikutus massan delignifioitumisnopeuteen sulfidiannoksen ($\text{Na}_2\text{O}:\text{na}$) funktiona.

Sulfiditeetin ollessa yli 25 % saavutetaan maksimisaanto, kun natriumsulfidi lisättiin kokonaisuudessaan impregnointivaiheessa. Lisäksi vakio alkalisuudella ja yli 30 % sulfiditeetilla saavutettiin merkittävä keittoajan lyhentyminen, jonka seurauksena hiilihydraattisaanto kasvoi. Vakio alkalisuudella alkuvaiheen ensimmäisen puolen tunnin aikana selektiivisyys kasvaa sulfiditeetin kasvaessa 30

% saakka. Korkea vetysulfidi-ionipitoisuus lähellä siirtymiskohtaa alkuvaiheesta päävaiheeseen parantaa selektiivisyyttä./25/

Vaikutus saantoon on erityisen korostunut alle 15 % sulfiditeetilla. Tämä havaitaan kuvasta 41. Sulfiditeetin nostaminen 10 % 40 %:iin nostaa saantoa 1,5-2 %. Sulfiditeetin vaikutus saantoon on sitä suurempi mitä alhaisempi vaikuttava alkaliannos on ja se riippuu ligniinin määrästä ja käytetystä puulajista./34/



Kuva 41. Sulfiditeetin vaikutus koivun kokonaissaantoon kapassa 25.

KOKEELLINEN OSA

8 KOKEIDEN TAVOITTEET

Kokeellisen osan tavoitteena oli selvittää mistä johtuu matalan alkaliprofiilin aiheuttama parantunut saanto lehtipuusulfaattikeitossa. Keiton aikana otettiin keittolipeästä näytteitä. Näytteiden avulla seurattiin miten jäännösalkalisuus sekä ksyylaani-, ligniini- ja TOC-pitoisuudet kehittyvät keittojen aikana.

Massoista tutkittiin miten keittomenetelmä vaikuttaa saantoon ja viskositeettiin sekä mikä on niiden ja kappaluvun välinen yhteys. Massojen hiilihydraattikoostumus määritettiin, joiden perusteella selvisi mistä saantolisäys johtuu. Massojen molekyyli-massajakaumista pyrittiin saamaan vahvistusta hiilihydraattituloksiin. Massojen heksenuronihappopitoisuus sekä eräiden metallien (Mn, Fe, Cu, Ca, Mg) pitoisuudet määritettiin. Lisäksi tutkittiin onko keittomenetelmällä vaikutusta valkaistavuuteen ja vaikuttaako valkaaisu hiilihydraattikoostumukseen.

9 TYÖN SUORITUS JA KÄYTETYT ANALYYSIT

9.1 Laboratoriokeitot

Työssä tehtiin kolme täysin erilaisen alkaliprofiilin omaavaa laboratoriokeittoa: konventionaalinen sulfaattikeitto sekä matalan ja korkean alkaliprofiilin keitot. Näistä keitoista matalan alkaliprofiilin keitto kuvaa parhaiten Lo-Solids®-keittoa.

Laboratoriokeittojen raaka-aineena käytettiin Kaukas Oy:n tehtaiden ostokoivuhaketta, joka sisälsi pieniä määriä leppää. Hake seulottiin standardin SCAN-CM 40:94 mukaisesti ja keittoihin otettiin seulonnasta standardin mukainen hyväksytty hakekoko. Keittäminen suoritettiin Åbo Akademin pakkokierto-keittimellä. Jokaisessa keitossa käytettiin 4000 g (abs. kuivaa)

hakemäärää, joka oli ko. keittimen optimaalinen hakemäärä.

Kaikki keitot pyrittiin keittämään vähintään kappatasoon 17-18, koska aikaisempien tutkimusten /79/ perusteella tiedettiin, että yleisesti keiton kannalta kyseinen kappataso on merkittävä. Tähän tavoitteeseen pääsemiseksi tehtiin koesuunnitelma, jossa on arvioitua alkalien lisäyskohdat ja määrät ko. kappatason saavuttamiseksi kaikilla keitoilla (liite 1).

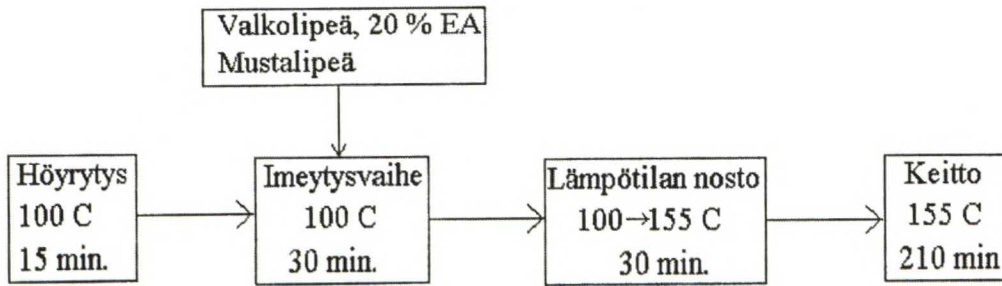
Kaikista keitoista otettiin mustalipeänäytteitä seuraavasti:

- jokaisen alkalilisäyksen jälkeen 4-5 min kuluttua (valkolipeä on ehtinyt sekoittua mustalipeään kunnolla)
- imeytys- ja lämpötilan nostovaiheiden aikana 10 min välein
- keittolämpötilan saavuttamisen jälkeen 30 min välein.

Alkalilisäykset tapahtuivat näytteenottoputken kautta paineen avulla. Ennen näytteiden ottoa päästettiin mustalipeää vähän pois, jottei alkalilisäyksen jälkeiseen näytteeseen tulisi valkolipeää. Näytteiden otossa (90 ml) meni aikaa minuutin verran. Nopeammassa näytteenotossa olisi mustalipeää valunut maahan, ja koska näytepisteitä oli paljon, olisi neste:puu-suhde muuttunut keiton loppua kohden selvästi. Liitteessä 1 on esitetty näytteenoton vaiheet, ajat sekä keittolipeän lämpötila näytteenottohetkellä.

9.1.1 Konventionaalinen keitto

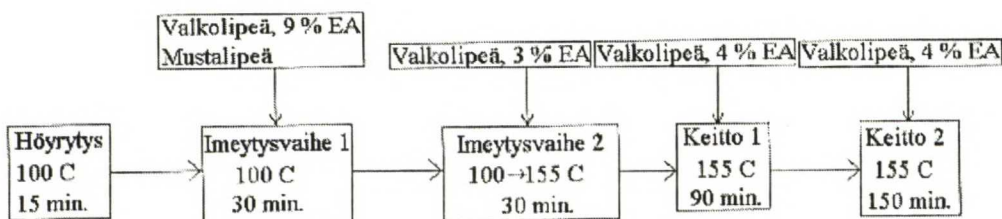
Konventionaalisessa keitossa neste:puu-suhde oli 4. Sen saavuttamiseksi täyttömustalipeänä (6,1 l) käytettiin vastaavanlaisesta koivukeitosta saatua mustalipeää, jonka koostumus on liitteessä 10 (täyttö 1). Tehollinen alkaliannos oli 20 % (NaOH). Sulfiditeetti oli 35 %. Keitto tehtiin kuvan 42 kaavion mukaisesti.



Kuva 42. Kaaviokuva konventionaalisen laboratoriokeiton suorittamisesta.

9.1.2 Matalan alkaliprofiilin keitto

Matalan alkaliprofiilin keitossa neste/puu-suhde oli aluksi 3,5. Se saavutettiin lisäämällä konventionaalisesta keitosta saatua mustaliipeää (7,0 l), jonka koostumus on liitteessä 10 (näyte 15). Alkalia lisättiin neljässä eri vaiheessa: 9 %, 3 %, 4 % ja 4 % eli yhteensä 20 % tehollista alkalia (NaOH). Sulfiditeetti oli 35 %. Keitto tehtiin kuvan 43 kaavion mukaisesti.



Kuva 43. Kaaviokuva matala alkaliprofiilisen laboratoriokeiton suorittamisesta.

9.1.3 Korkean alkaliprofiilin keitto

Korkean alkaliprofiilin keitossa neste/puu-suhde oli aluksi 3,5. Se saavutettiin lisäämällä konventionaalisesta keitosta saatua mustaliipeää (6,2 l), jonka koostumus on liitteessä 10 (näyte 15). Alkalia lisättiin neljässä eri vaiheessa: 12 %, 6 %, 4 % ja 4 % eli yhteensä 26 % tehollista alkalia (NaOH). Sulfiditeetti oli 35 %. Keitto tehtiin kuvan 44 kaavion mukaisesti.

9.3.1 Jäännösalkalisuus

Jäännösalkalisuus määritettiin välittömästi näytteenoton jälkeen (Åbo Akademiassa) rikkihappoanalyysillä liitteen 2 mukaisesti. Siinä mustalipeään lisätään vettä, väkevää rikkihappoa sekä bariumkloridia ja suoritetaan potentiometrinen titraus Metrohmilla.

9.3.2 Ksylaanipitoisuus

Hiilihydraattikoostumus mustalipeästä määritettiin metanolyysin avulla liitteen 3 mukaisesti. Vaikka kaikkien hiilihydraattien määrät laskettiin, niin ainoastaan ksylaania käsitellään tämän työn yhteydessä. Tämä johtui lehtipuumustalipeiden sisältämän glukuronoksylaanin suuresta määrästä muihin hemiselluloosiin nähden. Ainoastaan ksylaanilla esiintyi saannon kannalta merkittävää vaihtelua keittojen aikana.

Metanolyysi aloitetaan tutkittavan näytteen dialysoinnilla. Vedettömälle näytteelle tehdään asidolyysi (2 M HCl vedettömässä MeOH:ssa). Sisäisen standardin (sorbitoli) lisäämisen ja silyloinnin (BSTFA + 5 % TMC) jälkeen näyte on valmis GLC:hen. Ajokolonnina käytettiin NB-30:a. Ajo suoritettiin lämpötilaohjelmalla.

Ksylaanipitoisuuksien laskemisessa käytetyt muuntokertoimet ovat liitteen 3 taulukossa 1. Ksylaanin määrän laskemisessa käytettiin liitteen 3 kaavaa 1. Analysoitavaksi otetun dialysoidun mustalipeän määrässä huomioitiin nestetilavuuden muuttuminen dialyysin aikana.

9.3.3 Ligniininipitoisuus

Ligniininipitoisuus määritettiin UV-spektrofotometrisesti liitteen 4 mukaisesti. Näyte laimennetaan konsentraatioon, jonka absorbanssi on välillä 0.4-1.4.

Absorbanssi mitataan aallonpituudella 280 nm. Näistä mittauksista voidaan seurata mikä vaikutus on eri alkaliannostuksilla ligniinin poistumismäärään ja -nopeuteen keiton aikana vai onko alkalien määrällä mitään merkitystä tässä tapauksessa. Pitoisuuksien laskemisessa käytettiin liitteessä 4 olevaa kaavaa 1.

9.3.4 Orgaanisen hiilen kokonaismäärä (TOC)

TOC määritettiin liitteessä 5 olevan menetelmän mukaisesti. Näytteet laimennettiin ensin konsentraatioalueelle 0.5-20 mg/l. Näyte ajetaan EnviroFlow 3500-analysaattorilla. Siinä näytteeseen lisätään 1 N rikkihappoa muuntamaan epäorgaaninen hiili CO₂:ksi, joka poistetaan analysoitavasta näytteestä. 3 % persulfaattilla saadaan orgaanisesta hiilestä CO₂:sta, johon lisätään indikaattoriksi fenolftaleenia. Indikaattorin värinmuutos on verrannollinen hiilikonsentraatioon.

9.3.5 Metallianalyysit

Metallianalyysit tehtiin Teknillisen Korkeakoulun Kemian laitoksen analyysikeskuksessa. Määritettävät metallit olivat mangaani, rauta, kupari, kalsium ja magnesium.

Analysoitava näyte hajotettiin teflon-pommissa väkevällä (65 p-%) typpihapolla lämpötilassa 165 °C. Kun näyte oli liuennut, se laimennettiin. Raudan, kuparin ja mangaanin määrittämisessä käytettiin Varian 400-laitetta, jossa oli grafiittiuuni. Kalsium ja magnesium määritettiin Varian 600-laitteella, jossa oli N₂-O-asetyleeniliekki ja Cs-Cl ionisaattoripuskuri.

9.4 Massoista tehdyt määritykset

9.4.1 Saanto - kappa - viskositeetti

Keiton saanto määritettiin homogenoiduista (lajittelemattomista) massoista. Massan kuiva-ainepitoisuus määritettiin standardin SCAN-C 3:78 mukaisesti. Kappaluku määritettiin standardin SCAN-C 1:77 mukaisesti. Viskositeetti määritettiin standardin SCAN-CM 15:88 mukaisesti.

9.4.2 Hiilihydraattikoostumus

Massan hiilihydraattikoostumus määritettiin happaman kokonaishydrolyysin avulla (liite 6). Polysakkaridikoostumus laskettiin viitteen /80/ mukaan.

Jauhettu näyte liuotettiin väkevään rikkihappoon, laimennettiin ja hydrolysoitiin autoklaavissa. Liuokseen lisättiin sisäinen standardi (ramnoosi) ja liuos neutraloitiin anioninvaihtohartsilla. Näytteen pelkistys tehtiin NaBH_4 :lla ja Na-ionien poistossa käytettiin kationinvaihtohartsia. Muodostunut boorihappo poistettiin metanolikäsittelyllä ja lopuksi suoritettiin hiilihydraattien asetylointi pyridiinin ja asetanhydridin seoksella. GC-ajo suoritettiin kolonnilla NB-1701 isotermisenä ajona.

9.4.3 Heksenuronihappojen määrä

Heksenuronihappojen pitoisuus massassa määritettiin liitteessä 7 olevan menetelmän mukaisesti. Näyte laitettiin pommiin, johon lisättiin formiaattipuskuria ja typpikaasu. Keitto suoritettiin 110 °C:ssa 1 tunnin, jonka jälkeen massa suodatettiin ja suodoksesta ajettiin UV-spektri (200-500 nm). Heksenuronihappopitoisuus saatiin liitteen 7 kaavalla 1.

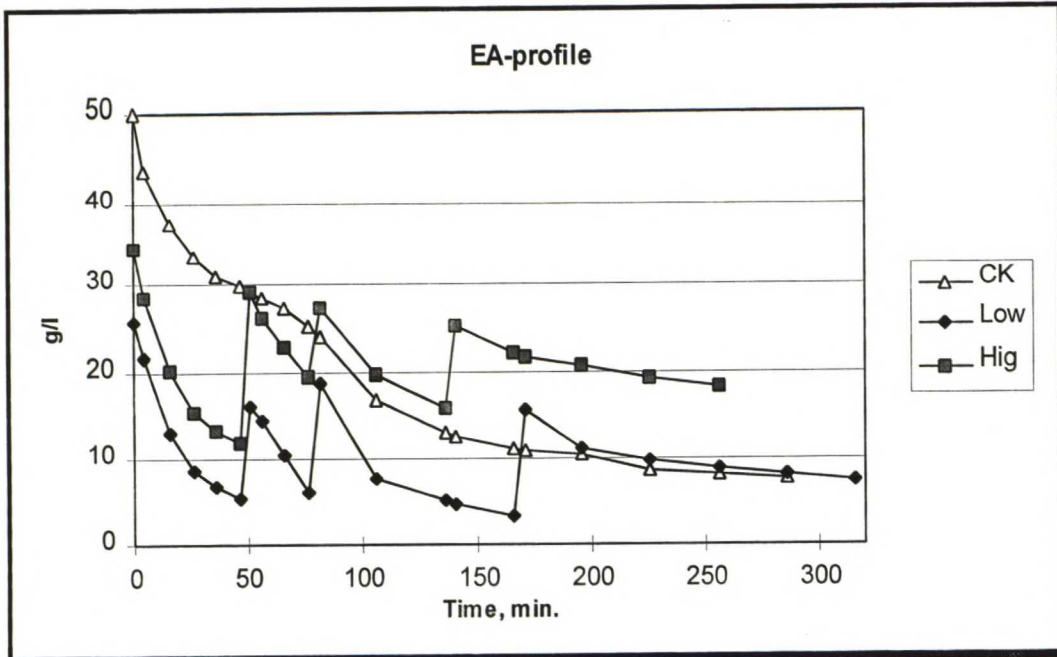
9.4.4 Molekyyli­massajakaumamääritykset

Molekyyli­massajakaumat tehtiin KCL:ssä. Massa liuotettiin dimetylaseta­midil­itiumkloridiin (DMAC/0.8 % LiCl). Liuottaminen tapahtui liuotin­vaihtomenetelmällä. Massa aktivoitiin ensin vedellä, vesi vaihdettiin metanoliin ja metanoli vaihdettiin dimetylaseta­midii­in, johon lisättiin litiumkloridia (0.8 %). Liukeneminen tapahtui 5 vuorokauden aikana lämpötilassa 4 °C. Liukenemisen jälkeen näyte laimennettiin ajokonsentraatioon 1 mg/ml, jonka jälkeen suoritettiin GPC.

10 Muutokset keittoliuoksen koostumuksessa

10.1 Jäännösalkalisuus

Kuvassa 45 on esitetty eri keittojen alkalisuudet ajan funktiona. Alkuperäisenä tavoitteena (kaikki keitot omaavat erilaisen alkaliprofiilin) onnistuttiin hyvin. Matalan (Low) ja korkean (High) alkaliprofiilin keitoissa on kolme sykäyksittäin nousevaa alkalihuippua johtuen alkalilisäyksistä ennen näitä kohtia. Matalan alkaliprofiilin keiton viimeinen alkalilisäys tapahtuu myöhemmin kuin korkean alkaliprofiilin keiton johtuen matalan alkaliprofiilin keitossa tarvittavasta pidemmästä keittoajasta, jotta päästäisiin samaan loppukappaluukuun. Mitatut jäännösalkalisuudet löytyvät liitteestä 10.



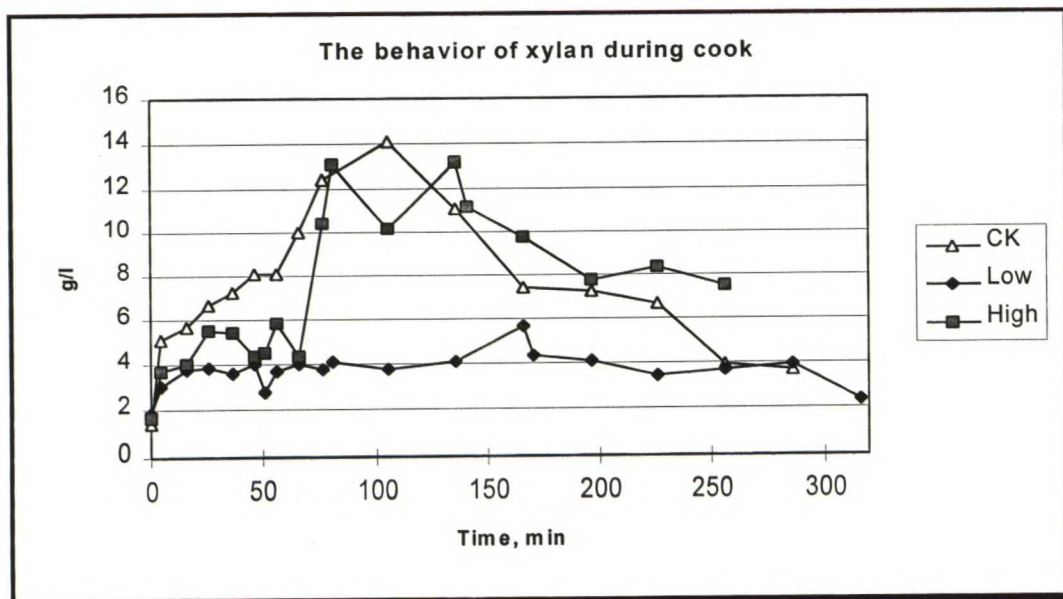
Kuva 45. Laboratoriokeittojen EA-profiili ajan funktiona.

Keittolipeän jäännösalkalipitoisuus laskee konventionaalisessa keitossa koko keiton ajan (kuva 45), koska kaikki alkali on lisätty ennen keittoa. Alkalisuus laskee keiton alkuvaiheessa nopeasti hidastuen voimakkaasti keiton loppua kohden johtuen hidastuneista keittoreaktioista. Mustalipeän jäännösalkalisuuden ollessa ~ 8 g/l.

Matalan alkaliprofiilin keitossa tavoitteena oli tehdä keitto, jossa alkalisuus pysyy alhaisella tasolla koko keiton ajan (kuva 45), mm. ennen viimeistä alkalilisäystä (170 min.) havaitaan hyvin alhainen alkalipitoisuus 3 g/l sekä jäännösalkalisuuden ollessa lopussa ~ 7 g/l. Korkean alkaliprofiilin keitossa oli tavoitteena tehdä keitto, jossa jäännösalkalipitoisuus on koko keiton ajan suhteellisen korkealla tasolla (kuva 45) loppujäännösalkalisuuden ollessa ~ 19 g/l.

10.2 Ksylaanin käyttäytyminen keiton aikana

Kuvassa 46 (tulokset liitteessä 10) on esitetty ksylaanipitoisuus keittolipeässä ajan funktiona eri keitoissa. Lähtöhetken ksylaanipitoisuus on laskettu täyttömustalipeän määrästä ja sen ksylaanipitoisuudesta.



Kuva 46. Ksylaanin käyttäytyminen eri laboratoriokeittojen aikana ajan funktiona.

Konventionaalisessa keitossa ksylaania liukenee kuidusta aina keiton päävaiheen alkupuolelle. Imeytysvaiheessa ksylaanin liukenemisen mahdollistaa tarpeeksi suuri alkalisuus. Lämpötilan nostovaiheen loppupuolella kuidusta on tullut tarpeeksi huokoinen, jotta kuidun sisällä oleva ksylaani liukenee kuidusta. Maksimi ksylaanipitoisuus, abs. määrä $\sim 12,5$ g/l ($\approx 5,8$ % puusta), saavutetaan keiton alkuvaiheessa samanaikaisesti, kun ligniinin poistuminen on nopeinta (kuva 47). Keiton jatkuessa ksylaanipitoisuus laskee johtuen ksylaanin pilkkoutumisesta ja osittain ksylaanin sorboitumisesta takaisin kuidun pintaan. Keiton jälkeinen ksylaanipitoisuus jää $1,9$ g/l korkeammalle tasolle kuin mitä lähtötaso oli. Samanlaisen ksylaanin käyttäytymisen keiton aikana ovat havainneet Axelsson /24/ ja Simonson /27, 29/.

Matalan alkaliprofiilin keiton keittolipeässä ei havaita selkeää

maksimikonsentraatiota vaan ksylaanipitoisuus säilyttää alhaisen tasonsa koko keiton ajan. Ainoastaan kaikkein helppoliukoisin ksylaani liukenee. Keiton lopussa ksylaanipitoisuus on laskenut lähes lähtötasolle.

Korkean alkaliprofiilin keiton imeytysvaiheessa liukenee helposti irroitettavissa oleva ksylaani. Aivan lämpötilan nostovaiheen lopussa tapahtuu voimakas ksylaanin irtoaminen kuidusta ja ksylaanikonsentraatio keittoliuoksessa saavuttaa maksimipitoisuutensa, abs. lisäys 11,7 g/l ($\approx 5,5$ % puusta). Keiton loppua kohden ksylaanin määrä keittolipeässä laskee johtuen sen pilkkoutumisesta sekä sorboitumisesta. Keiton jälkeinen ksylaanipitoisuus jää alkutasoa huomattavasti korkeammalle, $\sim 6,0$ g/l, johtuen korkeasta jäännösalkalisuudesta (kuva 49). Ero konventionaaliseen keittoon on n. 4,0 g/l, mikä vastaisi n. 1,8 % saantoeroa puusta laskettuna. Korkea jäännösalkalisuus estää ksylaanin sorptiota kuidun pintaan. Tämän ovat todenneet Mitikka-Eklund /81/ ja Hansson /40/.

Samaanaikaan ksylaanin määrän lisääntyessä konventionaalisen ja korkean alkaliprofiilin keittolipeässä kuluu keittoalkalista puolet (kuva 45). Kuluminen johtuu lähinnä hiilihydraattien pilkkoutumisesta.

Eräs mielenkiintoinen havainto on liuenneen ksylaanin määrä mustalipeässä heti ensimmäisen alkalilisäyksen jälkeen (keiton alussa). Siinä havaitaan, että mitä enemmän alkalia lisätään alkuun sitä enemmän ksylaania liukenee. Abs. ero konventionaalisen ja matalan alkaliprofiilin keiton välillä on 2,5 g/l, mikä vastaisi vähän yli 1 % puusta laskettuna. Tälle osittainen selitys saattaisi olla kuidun parenkyymisolujen sisältämän ksylaanin liukoisuus. Se ei riittäne selittämään ko. suuruista eroa. Jäänee hämärän peittoon mistä ero kokonaisuudessaan voisi johtua.

Vertailemalla eri keitoissa todellisuudessa liuenneen ksylaanin (loppupitoisuus-alkupitoisuus) määrää keskenään voitaisiin ksylaanilla selittää saantoeroja seuraavasti:

1) matalan alkaliprofiilin keitossa voisi periaatteessa olla n. 0,9 % enemmän

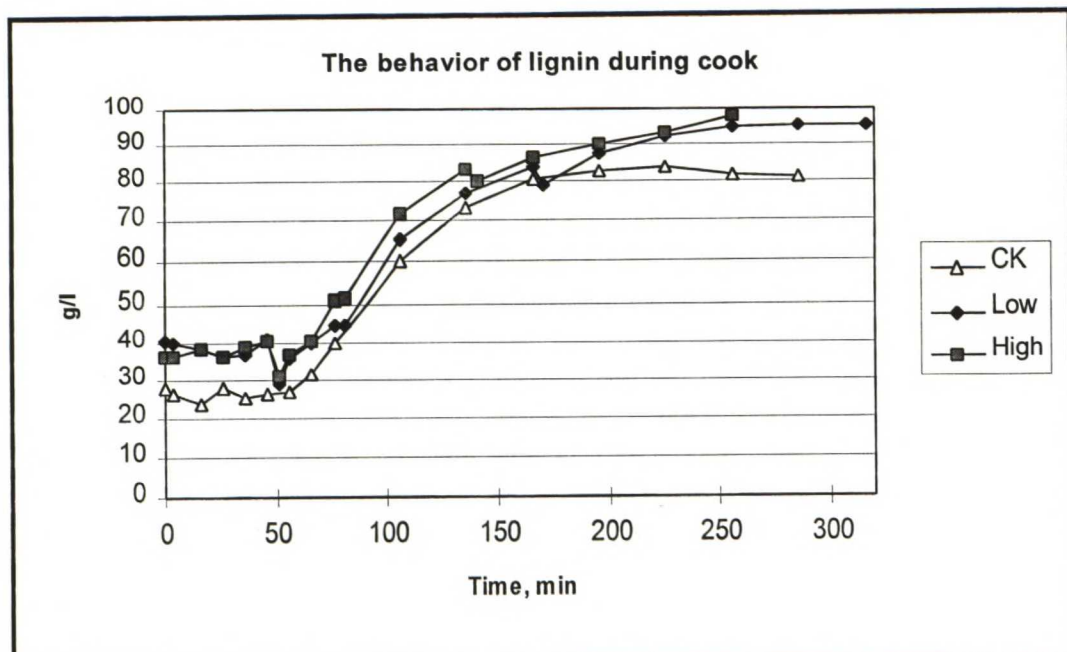
ksyyläisiä puusta laskettuna kuin konventionaalisen keitossa

2) matalan alkaliprofiilin keitossa voisi periaatteessa olla n. 2,5 % enemmän ksyyläisiä puusta laskettuna kuin mitä korkean alkaliprofiilin keitossa

Tässä tarkastelussa ei ole huomioitu mahdollisia eroja polymeerina liuenneen ksyyläin pilkkoutumisessa.

10.3 Ligniinipitoisuus keiton eri vaiheissa

Kuvassa 47 (tulokset liitteessä 10) on esitetty ligniinipitoisuus ajan funktiona. Lähtöhetken ligniinipitoisuus on laskettu täyttömustalipeän määrästä ja sen ligniinipitoisuudesta.



Kuva 47. Ligniinin määrä mustalipeässä ajan funktiona eri keitoissa.

Ligniinin käyttäytymisellä ei ole suurtakaan eroa lämpötilan nostovaiheessa eri keittojen välillä. Erot syntyvät vasta keiton pää- ja loppuvaiheen aikana. Konventionaalisen keiton alhaisin ligniinipitoisuus alkuvaiheessa selittyy suurimmalla neste:puu-suhteella. Alkalin lisäyskohdissa tapahtuu

ligniiniipitoisuuden lasku sekä matalan ja korkean alkaliprofiilin keitoissa keittolipeän laimetessa.

Otettaessa huomioon käytetty täyttömustalipeän määrä ja todellinen neste:puu-suhde (liite 10) päästään todellisuudessa massasta irronneeseen ligniiniin. Silloin massasta poistuvan ligniinin määrä on suurin korkean alkaliprofiilin keitossa (58 g/l) ja matalin konventionaalisessa keitossa (49 g/l). Tämä on sen mukainen mitä kappaluku ilmaisee (taulukko 5) - alhaisin kappaluku -> suurin ligniiniipitoisuus mustalipeässä. Konventionaalisen keiton loppupuolella keittolämpötila laski 5 astetta alhaisemmaksi kuin muissa keitoissa. Alhaisempi keittolämpötila hidastaa hieman ligniinien reaktioita keiton lopussa.

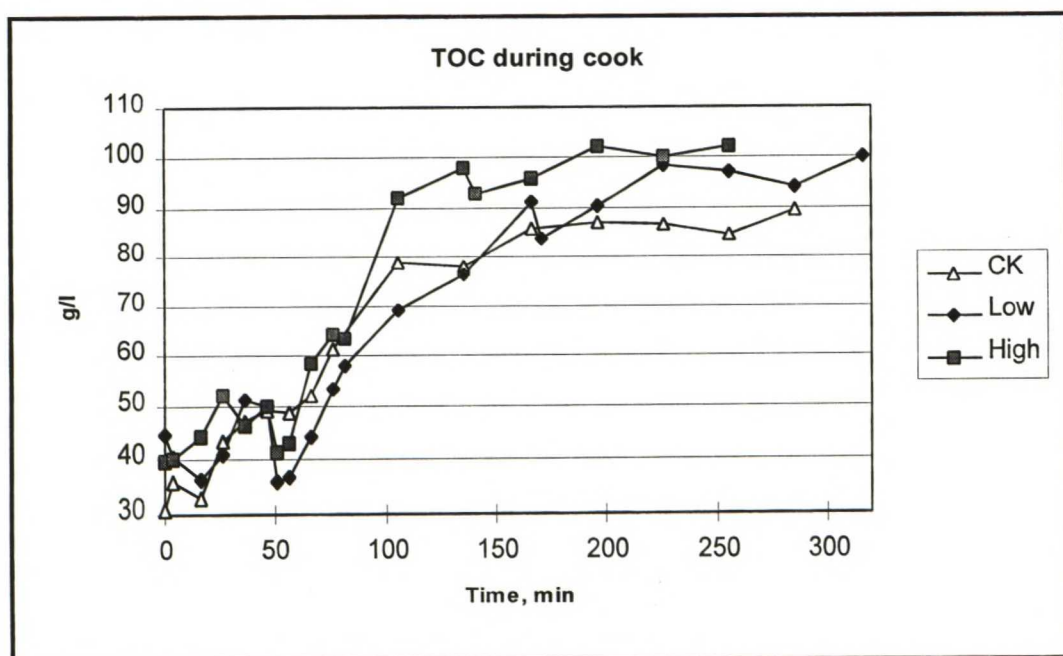
Ligniiniä alkaa liueta vasta lämpötilan nostovaiheen loppupuolella riippumatta siitä minkälaista alkaliannosta keiton alkuvaiheessa on käytetty. Keiton alkuvaiheessa tapahtuvat reaktiot ovat riippumattomia hydroksyyli-ionikonsentraatiosta. Tämän ovat todenneet mm. Lindgren /62/ ja Gierer /64/. Lämpötilan nostovaiheen ja keiton alkupuolella voidaan havaita korkean alkaliprofiilin keitossa hieman nopeampi ligniinin poistuminen johtuen korkeammasta alkalisuudesta. Ko. vaiheessa ligniinin reaktiot ovat riippuvaisia hydroksyyli-ionikonsentraatiosta, Lindgren /62/, Gierer /64/. Nopein delignifioituminen tapahtuu korkean alkaliprofiilin keitossa johtuen korkeimmasta alkalisuudesta keiton pää- ja loppuvaiheiden aikana (kuva 47). Samanaikaisesti on havaittavissa selvä lasku keittolipeän alkalisuudessa (kuva 45). Edwards /63/ on todennut erityisesti keiton päävaiheen korkean alkalisuuden parantavan delignifioitumisnopeutta.

Keiton loppua kohden reaktiot hidastuvat huomattavasti. Ainakin konventionaalinen ja matalan alkaliprofiilin keitot näyttäisivät saavuttavan maksimitason ligniinin liukenemisen suhteen johtuen alhaisesta alkalisuudesta. Korkean alkaliprofiilin keitossa saattaisi tapahtua vielä jonkin verran ligniinin liukenemista, jos keiton annettaisiin jatkua edelleen. Delignifioitumista ei

kuitenkaan tapahtuisi merkittävässä määrin, koska keiton loppuosassa ligniinin reaktiot tapahtuvat hyvin hitaasti. Tämän on todennut Gierer /64/.

10.4 TOC

Kuvassa 48 (tulokset liitteessä 10) on esitetty TOC:n kehittyminen mustalipeässä ajan funktiona. Lähtöhetken TOC on laskettu käytetyn täyttämustalipeän määrästä ja sen TOC-pitoisuudesta.



Kuva 48. Kaikkien laboratoriokeittojen TOC-pitoisuus keiton aikana ajan funktiona.

Suurin osa TOC:stä muodostuu hiilihydraattien pilkkoutumistuotteiden ja ligniinin yhteenlasketusta määrästä. Matalan alkaliprofiilin keiton TOC:n kehittyminen on hitainta, koska ligniinin poistuminen on hitainta varsinkin keiton alkupuolella. Vastaavasti korkean alkaliprofiilin keiton TOC ohittaa konventionaalisen keiton TOC:n päävaiheen alun jälkeen, kun alkalisuudesta riippuvien ei-fenolisten ligniinien reaktiot tapahtuvat.

Ottamalla huomioon todellinen neste:puu-suhde ja käytetyn täyttömustalipeän

määrä, TOC nousee korkeimmalle tasolle korkean alkaliprofiilin keitossa ja jää alhaisimmalle tasolle matalan alkaliprofiilin keitossa. Kuvassa 48 näyttää siltä, että konventionaalisessa keitossa TOC olisi alhaisin, mutta konventionaalisessa keitossa alku-TOC on selvästi alhaisin. Konventionaalisessa keitossa massasta todellisuudessa poistunut määrä on ~ 53 g/l, matalan alkaliprofiilin keitossa ~ 50 g/l sekä korkean alkaliprofiilin keitossa ~ 62 g/l. Tämä on sopusoinnussa saantohäviöiden kanssa, alhaisimmassa saannossa TOC:n pitoisuus on suurin (korkea alkaliprofiili).

10.5 Metallianalyysit

Taulukosta 4 keitossa poistuvien metallien määrä. Mangaanin käyttäytyminen näyttäisi olevan yhteydessä mustalipeän jäännösalkalisuuden ja massojen heksenuronihappopitoisuuksien kanssa. Mitä vähemmän heksenuronihappoja ja korkeampi jäännösalkalisuus sitä enemmän poistuu Mn-ioneja (korkea alkaliprofiili). Kalsiumia näyttää poistuvan korkean alkaliprofiilin keitossa kolminkertaisesti ja rautaa hieman enemmän muihin keittoihin verrattuna. Kuparipitoisuuksissa ei ole suuria eroja.

Taulukko 4. Mustalipeästä määritettyjen metallien pitoisuudet.

	Fe (mg/l)	Mn (mg/l)	Cu (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)
CK	6,1	11,0	1,7	22	21
Low-EA	5,3	11,4	2,3	22	33,5
High-EA	8,5	15,5	2,0	74	27,9

11 VALKAISEMATTOMIEN MASSOJEN OMINAISUUDET

11.1 Saanto - kappa - viskositeetti

Taulukosta 5 voidaan todeta keittojen onnistuneen kappa-tavoitteiden (taso 17-18) mukaisesti. Matalan alkaliprofiilin keitossa saanto on selvästi konventionaalisen keiton saantoa suurempi (1,6 %) ja vieläpä alhaisemmassa kappaluvussa. Korkean alkaliprofiilin keiton saanto on odotetustikin selvästi alhaisempi, vaikka osittain sen saantoa pienentää alhaisin kappaluku.

Taulukko 5. Massojen kappaluvut, viskositeetit, saannot sekä mustalipeän jäännösalkalisuus.

	CK	Low-EA	High-EA
Kappaluku	18,1	17,1	16,6
Viskositeetti	1175	1400	1100
Saanto, %	52,4	54	50,1
Jäännös-EA, g/l	7,7	7,3	18,3

Mietittäessä tulosten oikeallisuutta voidaan todeta seuraavia asioita:

1) Riippuen käytetystä alkaliprofiilista voidaan joidenkin keittojen tapauksissa havaita saannon ja jäännösalkalisuuden välillä jonkinlaista korrelaatiota (jäännösalkalisuus ~ saanto): konventionaalinen keitto 7,7 g/l ~ 52,4 %; matala alkaliprofiilin keitto 7,3 g/l ~ 54,0 % sekä korkea alkaliprofiilin keitto 18,3 g/l ~ 50,1 % kappatasolla 16,6-18,1. Jäännösalkalisuuden ja saannon välinen yhteys selittyy sillä, että mitä enemmän keitossa käytetään alkalia sitä enemmän se kuluttaa hiilihydraatteja ja ligniiniä sekä estää ksylaanin sorptiota. Tulokset ovat samankaltaisia, mitä kirjallisuudessa on saatu kokeissa, joiden mukaan saanto paranee laskettaessa keiton loppu-pH:ta - Aurell /41, 43/. Tähän samaan tulokseen on tullut myös Achren /82/ kokeissaan. Jäännösalkalisuudella ei voida selittää

kokonaan saantoeroa, vaan täytyy huomioida käytetty alkaliprofiili ja miten eri vaiheiden alkalisuus vaikuttaa saantoeroihin.

2) Viskositeetti on suurin parhaimmassa saannossa (low-EA). Viskositeetin suuruuden määrää pääasiassa selluloosaketjun DP. Selluloosa on huomattavasti pidempiketjuinen kuin ksylaani /5/ ja määrää pääasiassa viskositeetin suuruuden. Koska matalan alkaliprofiilin ja konventionaalisen keiton massan viskositeetissa on suuri ero (225 ml/g), voisi odottaa selluloosan saannossakin olevan eroja.

11.2 Hiilihydraattikoostumus

Taulukossa 6 on esitetty massakomponenttien %-osuudet puusta laskettuna. Prosentuaaliset osuudet on saatu olettamalla, että hiilihydaattien ja ligniinin kokonaispitoisuus on 100 %. Uuteaineita massassa on niin vähän (< 0.5 %) /5/, ettei niitä ole otettu huomioon. Ligniinin määrä on laskettu kappaluvun avulla vähentämällä heksenuronihappojen osuus kappaluvusta, 10 mekv heksenuronihapporyhmiä per kg massaa vastaa yhtä kappalukuyksikköä /83/. Kappaluvun ja ligniinipitoisuuden suhde koivusulfaattimassoissa on 6,064 /84/ ja sen avulla on laskettu ligniinin %-osuus.

Taulukko 6. Laboratoriomassojen koostumus puusta laskettuna %:eina.

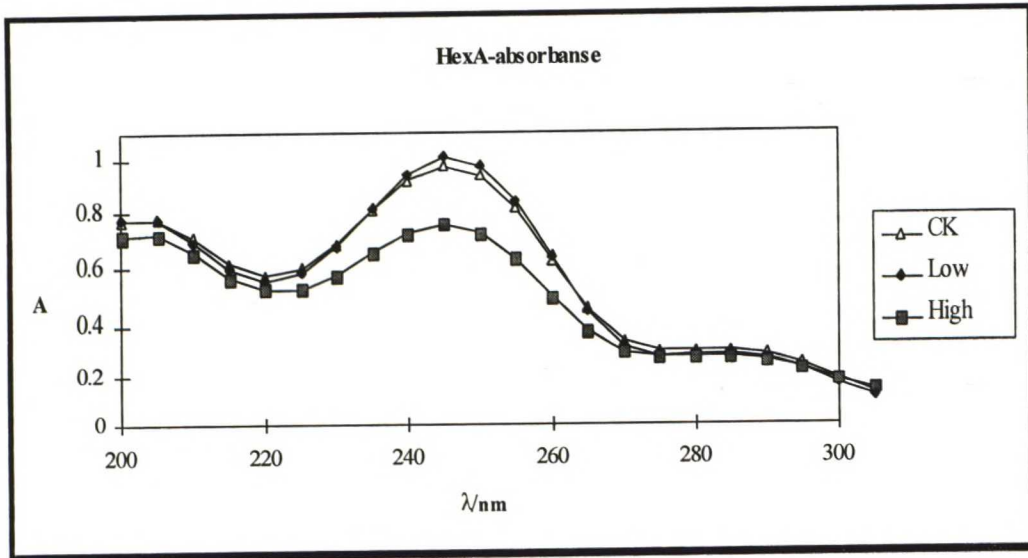
Komponentti/keitto	CK	Low-EA	High-EA
Selluloosa, %	38,0	39,2	36,4
Ksylaani, %	13,0	13,6	12,5
Glukomannaani, %	0,2	0,1	0,1
Ligniini, %	1,1	1,0	1,0
Saanto, %	52,3	54,0	50,0

Tuloksista havaitaan selkein ero selluloosan määrässä keittojen välillä. Erot ksylaanin määrässä ovat absoluuttisesti pienempiä, mutta prosentuaalisesti yhtä suuria. Selluloosan saantoeroa voidaan selittää seuraavasti: selluloosaketjun katkeaminen vaatii voimakkaat olosuhteet eli katkeamista alkaa tapahtua vasta keiton maksimilämpötilassa ja tarpeeksi korkeassa alkalisuudessa. Kun nämä olosuhteet saavutetaan, alkaa sekundaarinen päätepilkkoutuminen aiheuttaa saantohäviöitä. /14, 15, 17, 18, 21/ Ilmeisestikään matalan alkaliprofiilin keiton alkalisuus (kuva 45) ei riitä hydrolysoimaan selluloosaa samassa määrin kuin konventionaalisen ja korkean alkaliprofiilin keitoissa.

Ksylaanin saantoerojen olisi voinut olettaa olevan suurempikin (vrt. kpl 3.2). Vertaamalla mustalipeitten ksylaanipitoisuuksia (kuva 46) keskenään voidaan todeta, että konventionaalisen ja korkean alkaliprofiilin keiton mustalipeässä olevasta ksylaanista korkeintaan puolet on sorboitumiskykyistä ksylaania. Matalan alkaliprofiilin keitossa ei ole mitään suuria heilahduksia kuidusta irronneen ksylaanin määrässä (kuva 46) ja silti siinäkin menetetään runsaasti ksylaania samoin kuin muissa keitoissa. Siksi ksylaanihäviöiden täytyy ainakin osittain tapahtua niin, että helposti irroitettavissa oleva ksylaani pilkkoutuu lähes samantien tai pilkkoutumisreaktioita tapahtuu soluseinässä ilman ksylaanin liukenemista. Keitoissa, joissa alkalisuus riittää irrottamaan kuidun sisältä ksylaania, tapahtuu ilmeisesti enemmän ksylaanin pilkkoutumista, mutta vastaavasti tapahtuu ksylaanin sorboitumista takaisin kuituun (ksylaanin sorptio on osoitettu kirjallisuudessa /27, 34, 35, 36, 37, 39/). Korkeampi jäännösalkalisuus estää ksylaanin sorptiota kuituun /40/, josta seuraa konventionaalisen ja korkean alkaliprofiilin keiton mustalipeän sisältä suurempi ksylaanipitoisuus.

11.3 Heksenuronihappojen määrä ja metallianalyysit

Kuvassa 49 on esitetty massojen sisältämän heksenuronihappojen määrittämisessä käytetyn UV-spektrin osa. Spektrin maksimista ja taulukon 7 HexA-pitoisuuksista voidaan todeta korkean alkaliprofiilin keiton massan sisältävän selvästi vähiten heksenuronihappoja, kun taas matalan alkaliprofiilin keitossa niitä on eniten.



Kuva 49. Eri keittojen HexA-absorbanssi aallonpituusalueella 200-300 nm.

Heksenuronihappojen hajoamista tapahtuu vasta keittolämpötilassa ja hajoamisen määrä on riippuvainen alkalisuudesta. Buchert et al. /85/ ja Hansson /38/ ovat todenneet suuremman alkalisuuden ja pidemmän käsittelyajan vähentävän uronihappojen määrää massassa. Sekä konventionaalisen että matalan alkaliprofiilin keitossa keiton loppuosan alkalisuus on samanlainen (kuva 45), mutta korkean alkaliprofiilin keitossa selkeästi suurempi. Siksi on luonnollista, että massan heksenuronihappopitoisuus on alhaisin korkean alkaliprofiilin keitossa.

HexA-pitoisuus ei välttämättä kehity näin lehtipuukeitoilla, koska lehtipuukeittojen toiminta-alueella heksenuronihappopitoisuus on lähes vakio tai hieman laskeva. Voisi jopa olla mahdollista, että korkeammassa alkalisuudessa olisi alhaisempi HexA-pitoisuus./83/

Taulukko 7. Massoista mitatut heksenuronihappomäärät sekä eräiden metallien pitoisuudet massoissa.

	HexA (mekv/kg)	Fe (µg/g)	Mn (µg/g)	Cu (µg/g)	Ca (mg/g)	Mg (mg/g)
CK	55,3	15	56,2	241	2,55	0,44
Low-EA	57,1	13,5	57,5	456	3,09	0,42
High-EA	41,6	12,9	50,5	758	3,07	0,47

Heksenuronihapoissa oleviin karboksyyliiryhmiin kiinnittyvät raskasmetallit, erityisesti peroksidivalkaisulle haitalliset mangaani-ionit. Vertaamalla HexA-pitoisuutta massassa (taulukko 7) sekä mangaanipitoisuutta keittolipeässä (taulukko 4) havaitaan alhaisimmassa HexA-pitoisuudessa suurin mangaanipoistuma. Tämä toteutuu samoin kuin kirjallisuudessa, Vuorinen /30/. Näistä metallianalyyseistä ei voida kuitenkaan saada täyttä varmuutta mangaanin korrelaatiolle heksenuronihappojen kanssa. Metallianalyyseissä ei määritetty kaikkia metalleja, ainakin kalium ja natrium olisi pitänyt määrittää, jotta olisi saatu tietää massan sisältämä kokonaismetallimäärä.

Kuparipitoisuuksissa on massojen välillä huomattava ero. Jos tällaisia eroja olisi oikeasti pitäisi mustalipeän kuparipitoisuuksissakin olla selviä eroja (taulukko 4), mutta näin ei ole. Lisäksi kupari-ionipitoisuudet ovat suuria. Eroavaisuuksia ei voi selittää muulla kuin kuparin tulemisesta massaun pesemisessä käytetystä vesijohtovedestä.

11.4 Molekyyli­massajakauma

Massojen molekyyli­massajakaumista (liite 11) lasketut painokeskimääräiset molekyyli­massat (M_w) suuri- ja pienimolekyyli­lille fraktiolle ovat taulukossa 8. Suuri- ja pienimolekyyli­paineisten osien erottelemisessä on lähdetty siitä, että lehtipuumassa muodostuu lähes kokonaan selluloosasta ja ksylaanista. Molekyyli­massajakaumissa selluloosan jakauma muodostaa hännän ksylaanin

jakauman alueelle (siksi pienet fraktiot ovat selvästi eri kokoisia). Voidaan todeta suuri molekyylisen osan muodostuvan selluloosasta ja pieni molekyylisen osan pääosin ksylaanista sekä osittain pilkkoutuneesta selluloosasta.

Taulukko 8. Molekyylimassajakaumista lasketut painokeskimääräiset molekyylimassat (M_w).

	CK	Low-EA	High-EA
M_w (suuri)	1 847 000	1 920 000	1 751 000
M_w (pieni)	24 300	23 700	23 400

Taulukossa 9 esiintyvien suuri- ja pienimolekyylisten komponenttien pitoisuudet on laskettu näiden kahden osan pinta-aloista (kuvaajat liitteessä 11). Suuri- ja pienimolekyylisen aineksen rajaksi on otettu konventionaalisen massan minimikohta (log M_w 4,85). Massan hiilihydraattisaannot on saatu vähentämällä ligniinin osuus massan saannosta (taulukko 6). Samoin ksylaanin ja glukomannaanien pitoisuudet ovat taulukosta 6.

Taulukko 9. Moolimassajakaumasta lasketut hiilihydraattisaannot (% puusta).

	CK	Low-EA	High-EA
Suuri M_w, %	67,7	70,4	67,4
Pieni M_w, %	32,3	29,6	32,6
Hiilihydraatti saanto, %	50,72	52,4	48,58
Pilkkoutumaton selluloosa	34,34	36,89	32,74
Ksylaani + Selluloosa	16,23	15,36	15,72
Ksylaani, %	12,95	13,45	12,4
Glukomannaani, %	0,15	0,14	0,12
Pilkkoutunut selluloosa, %	3,28	1,91	3,32

Eo. tuloksista voidaan todeta viskositeettien ja molekyylimassajakaumien selluloosafraktioiden tukevan toisiaan. Suurimman $M_w:n$ ($DP:n$) omaavalla massalla on luonnollisesti suurin selluloosasaanto (se ei ole ehtinyt tuhoutua pilkkoutumisen oltua pienempää). Pienempien fraktioiden täytyy sisältää pilkkoutunutta selluloosaa, koska niiden suuruusjärjestys on erilainen kuin ksylaanimäärä massoissa.

12 VALKAISTUJEN MASSOJEN OMINAISUUDET

12.1 Hiilihydraattikoostumus

Valkaistaessa massoja ECF-valkaisuna ei saantomenetyksiä ksylaanin eikä selluloosan kohdalla juurikaan tapahdu johtuen alhaisista alkaliannoksista. Tämä voidaan todeta vertaamalla taulukon 6 ja 10 tuloksia. Pienet eroavaisuudet johtuvat mittaustarkkuudesta, mutta käytännössä koostumukset ovat säilyneet valkaisussa entisellään.

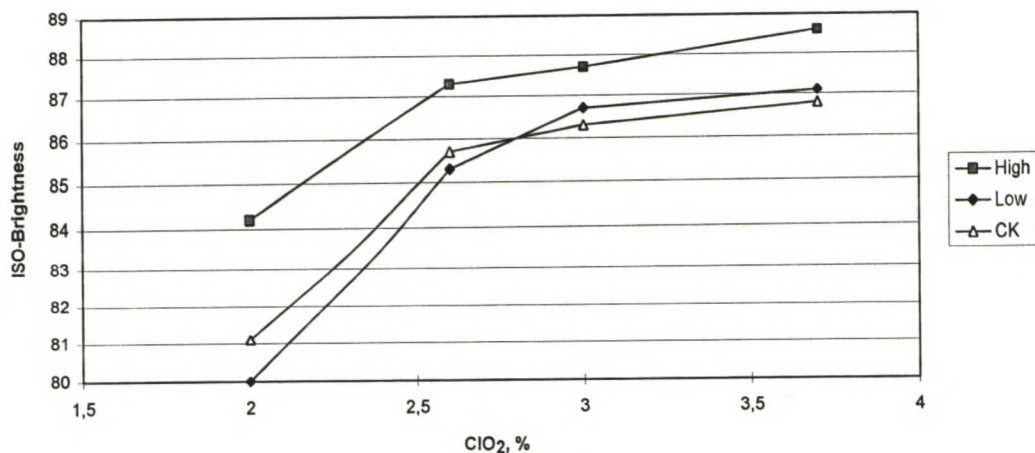
Taulukko 10. Valkaistujen massojen saanto ja hiilihydraattikoostumus puusta laskettuna.

	CK	Low-EA	High-EA
Selluloosa, %	37,7	38,5	35,7
Ksylaani, %	13,0	13,4	12,7
Glukomannaani, %	0,2	0,1	0,1
Valkaisun saanto, %	97,2	96,5	97,1
Kokonaissaanto, %	50,8	52,1	48,5

12.2 Vaaleus

Vaaleusmittauksista nähdään kuinka massan valmistuksen erilaiset alkaliprofiilit vaikuttavat valkaistavuuteen. Täysvalkaistun massan rajana pidetään yleensä ISO-vaaleutta 88. Kuvasta 50 voidaan todeta korkean alkaliprofiilin massan valkaistuvan helpoiten, koska se saavuttaa ainoana täysvalkaistun massan rajan. Konventionaalisen ja matalan alkaliprofiilin massat näyttävät valkaistuvan suunnilleen samaa tahtia.

Korkean alkaliprofiilin massa vaalenee selvästi eniten DED-vaiheen jälkeen (ero yli 4 yksikköä matalan massaan). Lisättäessä alkaliannosta viimeiseen D-vaiheeseen vaaleusero pienenee selvästi matalan ja korkean alkaliprofiilin välillä. Tämä voidaan todeta kuvasta 50.

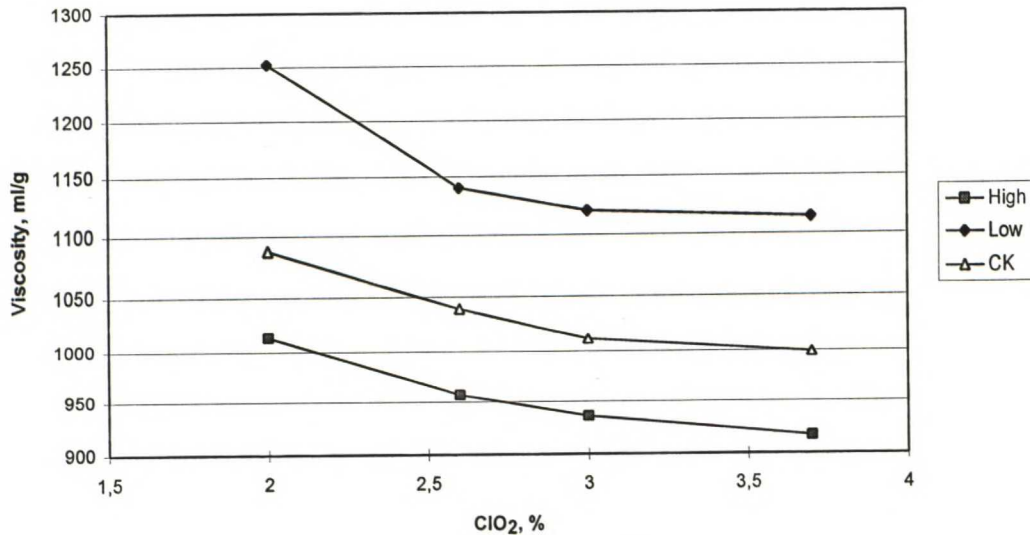


Kuva 50. Massan ISO-vaaleuden muuttuminen DED-vaiheen (D_0) ja DEDD-vaiheiden jälkeen erilaisilla klooridioksidiannoksilla. Valkaisuolosuhteet ovat liitteessä 9.

12.3 Viskositeetti

Viskositeetti laskee lähes samalla tavalla valkaisun aikana kaikilla massoilla.

Viskositeetin lasku D-vaiheiden jälkeen voidaan todeta kuvasta 51.



Kuva 51. Massan viskositeetin muuttuminen DED-vaiheen (D_0) ja DEDD-vaiheiden jälkeen erilaisilla klooridioksidiannoksilla. Valkaisuolosuhteet ovat liitteessä 9.

13 JOHTOPÄÄTÖKSET

Diplomityön tavoitteena oli selvittää matalan alkaliprofiilin omaavan keiton parantuneen saannon aiheuttaja(t). Saantoero konventionaaliseen keittoon verrattuna oli n. 1,5 % puusta laskettuna (korkeaan 4 %). Saantoero muodostuu seuraavasti:

- 1) hieman yli kaksi kolmannesta selluloosasta
- 2) vajaa kolmannes ksyllaanista

Selluloosan suurempi saanto aiheutuu matalan alkaliprofiilin keiton alhaisesta alkalisuudesta. Tiedetään, että korkea jäännösalkalisuus pienentää saantoa /59/. Selluloosaa pilkkova alkalinen hydrolyysi riippuu voimakkaasti hydroksyyli-

ionikonsentraatiosta, kuten kirjallisuus osoittaa /17, 21/. Matalan alkaliprofiilin keitossa oleva alkali aiheuttaa vähäisempiä selluloosamenetyksiä kuin konventionaalinen ja korkean alkaliprofiilin keitto. Siitä on osoituksena selvästi korkeampi viskositeetti sekä lisäperusteluna voitaneen käyttää molekyyli-massajakaumamääritysten tuloksia, joiden perusteella konventionaalisen keiton ja korkean alkaliprofiilin massan selluloosaa on pilkkoutunut matalan alkaliprofiilin keittoa enemmän. Ennen työn alkua olisi voinut olettaa ksylaanin suurempaa osuutta saantoeroon kuin mitä se on. Korkean alkaliprofiilin keitossa alhaisin ksylaanipitoisuus selittyy korkealla alkalisuudella, joka estää ksylaanin sorboitumisen kuituun /40/.

Massojen valkaistavuudessa voidaan todeta korkean alkaliprofiilin massan vaaleuden kehittyvän parhaiten sekä matalan alkaliprofiilin ja konventionaalisen keiton massojen samaa tahtia.

14 JATKOTUTKIMUSEHDOTUKSIA

Tehdyistä keitoista saatujen tulosten perusteella selluloosaa menetetään enemmän silloin, kun keitetään korkeassa alkalisuudessa päävaiheen alkuun saakka. Eräs jatkotutkimus voisi pyrkiä vielä parempaan selluloosasaantoon keittämällä alussa minimaalisessa alkalisuudessa (=riittäisi juuri delignifioitumisreaktioihin) ja nostamalla alkalisuutta keiton loppupuolella. Keiton jäännösalkalisuus ei saa jäädä korkealle tasolle. Ksylaanisaantoa ei liene mahdollista parantaa merkittävästi, koska saatujen tulosten perusteella voidaan todeta ksylaanihäviöiden olevan merkittäviä kaikilla alkaliprofiileilla.

Toinen mielenkiintoinen ajatus olisi selvittää käyttäytyvätkö hiilihydraatit tehdasolosuhteissa samalla tavalla mitä laboratorio-olosuhteissa.

15 YHTEENVETO

Sulfaattikeiton saannon kannalta mahdollisimman selektiivinen delignifioituminen olisi suotavaa. Kuitenkin keiton aikana menetetään runsaasti hiilihydraatteja niiden reagoidessa keittokemikaalien kanssa. Hiilihydraattien reaktioiden nopeudet riippuvat mm. lämpötilasta ja alkaliannoksesta.

Lehtipuun merkittävimmästä ksylaanista menetetään alkalisissa keitoissa yli puolet. Ksylaanin β -1,4-D-ksylopyranoosiketjua lyhentää päätepilkkoutuminen keiton alkupuolella. Reaktio jatkuu niin kauan kunnes koko molekyyli on pilkkoutunut tai on muodostunut pysäytysreaktion seurauksena alkalistabiili pääteryhmä. Näiden kahden reaktion tasapaino määrää ksylaanin pilkkoutumisasteen. Reaktio saavuttaa maksiminopeutensa pH:n 12 yläpuolella, koska reaktion aloituskohdan anomeerinen hydroksyyli-ryhmä saavuttaa täydellisen ionisoitumisasteensa. Ksylaania liukenee keittoliuokseen, jossa havaitaan maksimipitoisuus (4-8 % puusta laskettuna) pian keittolämpötilan saavuttamisen jälkeen. Keiton loppua kohden ksylaanipitoisuus laskee johtuen osittain sorboitumisesta ja osittain pilkkoutumisesta. Ksylaanin sorboitumiskyky parantaa massasaantoa. Korkea lämpötila ja alhainen alkalisuus suosivat ksylaanin sorboitumista.

Lehtipuun suurimman komponentin selluloosan (n. 40 % puusta) 1,4- β -D-glukopyranoosiketjun anomeerisen hiilen (C-1) ja glukosyyllisen hapen väliseen sidokseen kohdistuu DP:tä alentava alkalinen hydrolyysi. Tämä reaktio vaatii kovat olosuhteet (korkea alkalisuus ja lämpötila). Siksi sitä esiintyy vasta keiton päävaiheessa. Alkalisen hydrolyysin jälkeiset lyhentyneet selluloosaketjut ovat alttiita saantoa alentavalle sekundaariselle päätepilkkoutumiselle. Katkeavan ketjunpituuden määräävät päätepilkkoutumisen ja kilpailevan pysäytysreaktioiden nopeuksien suhde. Katkeava ketjunpituus lyhenee lämpötilan ja alkalisuuden noustessa, koska pysäytysreaktionopeudet kasvavat päätepilkkoutumisreaktionopeuksia enemmän.

Ligniinin monimutkaisen rakenteen takia sitä on vaikea saada pilkkoutumaan pienimolekyyllisiksi osasiksi, eikä tämän vuoksi delignifiointia kannata jatkaa loputtomiin. Ligniini tärkeimmät delignifioitumisreaktiot sulfaattikeitossa voidaan jaotella seuraavasti:

- lohkeaminen fenolisesta α -O-4-sidoksesta
- lohkeaminen fenolisesta β -O-4-sidoksesta
- lohkeaminen ei-fenolisesta β -O-4-sidoksesta
- lohkeaminen α -karbonyylin sisältämästä ei-fenolisesta β -O-4-sidoksesta

α - ja β -aryylieetterisidokset katkeavat fenolisessa rakenteessa helposti keiton alkuvaiheessa. Sidoksen katketessa muodostuu kinonimetidinen rakenne, joka reagoi edelleen. Delignifioituminen ei-fenolisissa rakenteissa tapahtuu fenolisia rakenteita huomattavasti hitaammin. Näiden reaktioiden määrä ratkaiseekin delignifioitumismäärän. β -aryylieetterisidoksen katkeaminen ei-fenolisessa rakenteessa edellyttää α - tai γ -hiilessä olevan hydroksyylin ionisoitumisen.

Alku-, pää- ja loppudelignifioitumisvaiheiden aikana reaktionopeus on ensimmäistä kertalukua jäljellä olevan ligniinin suhteen, mutta kertaluku vaihtelee hydroksyyli- ja vetysulfidi-ionikonsentraatioiden suhteen eri vaiheiden välillä. Alkuvaiheessa tapahtuu hiilihydraattien päätepilkkoutumista ja pysäytysreaktioita sekä fenolisten eetterisidosten katkeamista. Depolymeroituminen on riippumaton käytetystä hydroksyyli- ja vetysulfidi-ionipitoisuudesta. Päävaiheessa tapahtuu hiilihydraattien alkalista hydrolyysiä, päätepilkkoutumista, pysäytysreaktioita sekä ei-fenolisten eetterisidosten katkeamista. Eetterisidosten katkeaminen riippuu hydroksyyli-ionipitoisuudesta sekä hieman vetysulfidi-ionipitoisuudesta. Loppuvaiheen ligniiniireaktiot ovat hitaita ja tapahtuvat kondensoitumisreaktiot ovat haitallisia. Loppuvaiheeseen pitäisikin pyrkiä mahdollisimman alhaisessa ligniinipitoisuudessa.

Kirjallisuudessa esiintyvien happovakioiden (pK_a), aktivoitumisenergioiden (E_a) sekä kineettisten mallien perusteella voidaan arvioida keitto-olosuhteet

selektiiviseen delignifioitumiseen. Mahdollisimman selektiiviseen tulokseen päästään, kun selluloosamenetykset ovat mahdollisimman pienet ja ligniinin pilkkoutuminen suurta. Ligniinin pilkkoutumisen määräävät lähinnä ei-fenoliset rakenteet. Alkaliselle hydrolyysille $pK_a \approx 14$ ja ei-fenolisen sidoksen katkeamiselle $pK_a \approx 14$ sekä aktivoitumisenergiat selluloosan hydrolyysille n. 155 kJ/mol sekä ei-fenoliselle eetterisidoksen katkeamiselle n. 135 kJ/mol. Lisäksi tiedetään Lindgrenin kehittämästä kineettisestä mallista päävaiheen delignifioitumisen riippuvuus hydroksyyli- ja vetysulfidi-ioneista. Näiden mainituiden asioiden perusteella voidaan päätellä päävaiheen alhaisella lämpötilalla ja hydroksyyli-ionipitoisuudella päästävän selektiivisimpään delignifiointitulokseen. Tässä ei kuitenkaan ole otettu kantaa selluloosan katkeavaan ketjunpituuteen, koska siitä ei ole saatavilla yksiselitteistä tietoa.

Kokeellisen osan tavoitteena oli selvittää mistä johtuu matalan alkaliprofiilin aiheuttama parantunut saanto lehtipuusulfaattikeitossa sekä miten erilaisen alkaliprofiilin omaavat massat valkaistuvat.

Ksylaani saavuttaa maksimikonsentraation korkean alkaliprofiilin ja konventio-naalisen keiton keittolipeässä pian maksimilämpötilan saavuttamisen jälkeen. Matalan alkaliprofiilin keitossa keittolipeässä säilyy ksylaanin erittäin alhainen pitoisuus koko keiton ajan. Keiton loppua kohden ksylaanipitoisuus laskee keittolipeässä johtuen osittain hajoamisesta ja osittain ksylaanisorptiosta. Matalan alkaliprofiilin keitossa ei saavuteta ko. maksimia, koska keittolipeen alkalisuus säilyy alhaisena koko keiton ajan. Massan saannon ja jäännösalkalisuuden välillä näyttääkin olevan selvä trendi - korkeammassa alkalisuudessa on alhaisempi saanto.

Mangaanipoistuma on suurin korkean alkaliprofiilin keitossa. Siinä on myös alhaisin heksenuronihappopitoisuus.

Massojen viskositeettien suuruusjärjestys on samanlainen kuin saantojärjestyskin

matalan alkaliprofiilin keitto > konventionaalinen keitto > korkean alkaliprofiilin keitto. Viskositeettiero matalan alkaliprofiilin keitosta konventionaaliseen on paljon suurempi kuin konventionaalisen keitosta korkean alkaliprofiilin keittoon. Molekyylimassajakaumissa esiintyy kaksi piikkiä. Niistä suurempi molekyylinen osa on pilkkoutumatonta selluloosaa ja pienempi molekyylinen osa ksylaania ja osittain pilkkoutunutta selluloosaa. Eniten pilkkoutumatonta selluloosaa on matalan alkaliprofiilin keitolla ja vähiten korkean alkaliprofiilin keitolla. Tästä voitaneen tehdä johtopäätös: matalan alkaliprofiilin keitossa selluloosa säilyy pitkäketjuisimpana.

Parantuneen saannon aiheuttajiksi matalan alkaliprofiilin keitossa verrattuna sekä konventionaalisen sulfaattikeiton että korkean alkaliprofiilin keiton saantoon olivat selluloosa (n. 70 % saantoerosta) ja ksylaani (n. 30 % saantoerosta).

Massojen valkaistavuudesta voidaan todeta ainoastaan korkean alkaliprofiilin massan saavuttavan täysvalkaistun massan rajan (ISO-vaaleus 88). Konventionaalisen ja matalan alkaliprofiilin massa vaalenevat suunnilleen samalla tavalla D-E-D-D-sekvenssillä.

LÄHDELUETTELO

- /1/ Marcoccia, B., Stromberg, B. & Prough, J. R., Achieving Major Increases in Hardwood Yield with Lo-Solids® cooking: A Study in Progress. Presented at Ahlstrom Machinery's Technical Seminar, Tokyo, Japan. September 1997, 28 s.
- /2/ Timell, T. E., Recent Progress in the Chemistry of Wood Hemicelluloses. Wood Sci. Technol. 1(1967), s. 45-70.
- /3/ Morohoshi, N., Chemical Characterization of Wood and Its Components. D. N-S. Hon & N. Shiraishi (Toim.). Wood and Cellulosic Chemistry. Julk. Mr Dekker. New York 1991, s. 331-392.
- /4/ Sjöström, E., The behavior of wood polysaccharides during alkaline pulping process. Tappi J. 60(1977)9, s. 151-154.
- /5/ Okamura, K., Structure of Cellulose. D. N-S. Hon & N. Shiraishi (Toim.). Wood and Cellulosic Chemistry. Julk. Mr Dekker. New York 1991, s. 89-112.
- /6/ Sjöström, E., Wood Chemistry; Fundamentals and Applications. Academic Press, New York 1981, 223 s.
- /7/ Sakakibara, A., Chemistry of Lignin. D. N-S. Hon & N. Shiraishi (Toim.). Wood and Cellulosic Chemistry. Julk. Mr Dekker. New York 1991, s. 113-175.
- /8/ Lai, Y-Z., Chemical Degradation. D. N-S. Hon & N. Shiraishi (Toim.). Wood and Cellulosic Chemistry. Julk. Mr Dekker. New York 1991, s. 455-523.
- /9/ de Groot, B., van Dam, J. E. G. & van't Riet, K., Alkaline Pulping of Hemp Woody Core: Kinetic Modelling of Lignin, Xylan and Cellulose Extraction and Degradation. Holzforschung 49(1995)4, s. 332-342.

/10/ Samuelson, O., Carbohydrate reactions during alkaline cooking addition of quinones. *Pulp Pap. Can.* 81(1980)8, s. 68-74.

/11/ Giudici, R. & Park, S. W., Kinetic Model for Kraft Pulping of Hardwood. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35(1996)3, s. 856-863.

/12/ Malinen, R. & Sjöström, E., The formation of carboxylic acids from wood polysaccharides during kraft pulping. *Pap. Puu* 57(1975)11, s. 728-736.

/13/ Samuelson, O., Some undesirable carbohydrate reactions during alkaline cooking and bleaching. "The Ekman-Days" Int. Symp. Wood Pulp. Chem. Stockholm. June 9-12. 1981. vol. 2, s. 78-82.

/14/ Haas, D. W, Hrutfiord, B. F. & Sarkanen, K. V., Kinetic Study on the Alkaline Degradation of Cotton Hydrocellulose, *J. Appl. Pol. Sci.* 11(1967)587-600.

/15/ Lai, Y-Z. & Sarkanen, K. V., Kinetic Study on the Alkaline Degradation of Amylose, *J. Polymer Sci.; Part C*, 1969:28, s.15-26.

/16/ Chiang, V. L. & Sarkanen, K. V., End-Wize Degradation of Hydrocellulose in Mildly Alkaline Solutions and its Retardation by Ammonia. *J. Wood Chem. Technol.* 5(1985)2, s. 203-216.

/17/ Cochaux, A., Robert, A., Marotte, F., Pla, F. & d'Aveni, A., Alkaline hydrolysis of cellulose, Part I: without chemical additives. *Revue ATIP* 50(1996)4, s. 168-156.

/18/ Best, E. V. & Green, J. W., Alkaline Cleavage of Glycosidic Bonds, Part II. Methyl- β -Cellobioside. *Tappi J.* 52(1966)7, s. 1321-1325.

/19/ Molinarolo, W. E., Dimmel, D. R. & Malcolm, E. W., High temperature degradation of phenyl β -D-glucopyranoside. *J. Wood Chem. Technol.* 10(1990)2, s. 209-231.

/20/ Schroeder, L. R. & Wylie, T. R., Alkaline degradation of 1,5-anhydro-4-O- β -D-glucopyranosyl-2,3,4-tri-O-methyl-D-glucitol. *J. Wood Chem. Technol.* 18(1998)1, s. 107-127.

/21/ Brooks, R. D. & Thompson, N. S., Factors Affecting the Cleavage of Glycosidic Bonds in Alkali. *Tappi J.* 49(1966)8, s. 362-366.

/22/ Lai, Y. Z., Kinetic Evidence of Anionic Intermediates in the Base-Catalyzed of Glycosidic Bonds in the Methyl-D-Glucopyranosides. *Carbohydr. Res.* 24(1972), s. 57-62.

/23a/ Aurell, R., Kraft Pulping of Birch, Part 1. The Changes in the Composition of the Wood Residue During the Cooking Process. *Svensk Papperstidn.* 67(1964)2, s. 43-49.

/23b/ Aurell, R., Några jämförande synpunkter på sulfatkokning av tall- och björkved. *Svensk Papperstidn.* 66(1963)23, s. 978-989.

/24/ Axelsson, S., Croon, I. & Enström, B., Dissolution of Hemicelluloses During Sulphate Pulping, Part 1. Isolation of hemicelluloses from the cooking liquor at different stages of a birch soda cook. *Svensk Papperstidn.* 65(1962)18, s. 693-697.

/25/ Croon, I. & Enström, B. F., The 4-O-Methyl-D-glucuronic Acid Groups of Birch Xylan During Sulfate Pulping. *Tappi J.* 12(1961)12, s. 870-874.

/26/ Johansson, M. H. & Samuelson, O., Reducing end groups in birch xylan and their alkaline degradation. *Wood Sci. Technol.* 11(1977)4, s. 251-263.

/27/ Simonson, R., The hemicellulose in the sulfate pulping process, Part 3. The isolation of hemicellulose fractions from birch sulfate cooking liquors. Svensk Papperstidn. 68(1965)8, s. 275-280.

/28/ Hansson, J.-Å. & Hartler, N., Alkaline Degradation of Xylans from Birch and Pine. Svensk Papperstidn. 71(1968)9, s. 358-365.

/29/ Simonson, R., The hemicellulose in the sulfate pulping process. Svensk Papperstidn. 74(1971)21, s. 691-700.

/30/ Vuorinen, T., Buchert, J., Teleman, A., Tenkanen, M. & Fagerström, P., Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. International Pulp Bleaching Conference, April 16-18, 1996, Washington D.C., s. 43-51.

/31/ Johansson, M. H. & Samuelson, O., Epimerization and degradation of 2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylitol in alkaline medium. Carbohydr. Res. 54(1977)295-299.

/32/ Clayton, D. W., The Alkaline Degradation of Some Hardwood 4-O-Methyl-D-Glucuronoxylans. Svensk Papperstidn. 66(1963)4, s. 115-123.

/33/ Teleman, A., Harjunpää, V., Tenkanen, M., Buchert, J., Hausalo, T., Drakenberg, T. & Vuorinen, T., Characterisation of 4-deoxy- β -L-*threo*-hex-4-enopyranosyluronic acid to xylan in pine kraft pulp and pulping liquor by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. Carbohydr. Res. 272(1995), s. 55-71.

/34/ Kleppe, P. J., Kraft Pulping. Tappi J. 53(1970)1, s. 35-47.

/35/ Clayton, D. W. & Stone, J. E., The Redeposition of Hemicelluloses during Pulping, Part I. The Use of a Tritium-Labelled Xylan. Pulp Pap. Can. 64(1963)11, s. T459-T468.

/36/ Yllner, S. & Enström, B., Studies of the Adsorption of Xylan on Cellulose Fibres During the Sulphate Cooking, Part 1. Svensk Papperstidn. 59(1956)6, s. 229-232.

/37/ Yllner, S. & Enström, B., Studies of the Adsorption of Xylan on Cellulose Fibres During the Sulphate Cooking, Part 2. Svensk Papperstidn. 60(1957)15, s. 549-554.

/38/ Hansson, J-Å., Sorption of Hemicelluloses on Cellulose Fibres, Part 3. The Temperature Dependence on Sorption of Birch Xylan and Pine Glucomannan at Kraft Pulping Conditions. Svensk Papperstidn. 73(1970)3, s. 49-53.

/39/ Hartler, N. & Lund, A., Sorption of xylans on cotton. Svensk Papperstidn. 65(1962)23, s. 951-955.

/40/ Hansson, J-Å. & Hartler, N., Sorption of hemicelluloses on cellulose fibres, Part 1. Sorption of xylans. Svensk Papperstidn. 72(1969)17, s. 521-530.

/41/ Aurell, R., The Effect of Lowered pH at the End of Birch Kraft Cooks. Svensk Papperstidn. 66(1963)11, s. 437-442.

/42/ Sjöström, E., The origin of charge on cellulosic fibers. Nord. Pulp Pap. Res. J. 4(1989)2, s. 90-93.

/43/ Aurell, R., Increasing Kraft Pulp Yield by Redeposition of Hemicelluloses. Tappi J. 48(1965)2, s. 80-84.

/44/ Shinoda, Y., Inaba, M. & Tajima, T., Properties of Residual Lignin in the Kraft Pulp, Pap. P520, Int. Symp. Wood Pulp. Chem., Tsukuba, May 21-23, 1983, supplement volume, s. 99-102.

/45/ Gierer, J., The Reactions of Lignin during Pulping. Svensk Papperstidn. 73(1970)18, s. 571-596.

/46/ Gierer, J., The Chemistry of Delignification, Part I. Holzforschung 36(1982)1, s. 43-51.

/47/ Gierer, J. & Norén, I., Recent Contributions to the Chemistry of Alkaline Delignification. Int. Symp. Wood Pulp. Chem., Japan 1983, vol 2, s. 161-165.

/48/ Gierer, J., Lenz, B. & Wallin, N-H., The Reactions of Lignin during Sulphate Cooking, Part V. Model Experiments on the Splitting of Aryl-alkyl Ether Linkages by 2 N Sodium Hydroxide and by White Liquor. Acta Chem. Scand. 18(1964)6, s. 1669-1676.

/49/ Adler, E., Lignin chemistry - past, present and future. Wood Sci. Technol. 11(1977)3, s. 169-218.

/50/ Liaw, S-J. & Krishnagopalan, G., On-line measurements of sulfide and alkali concentrations during kraft pulping. Tappi J. 75(1992)9, s. 219-224.

/51/ Gierer, J. & Ljunggren, S., The reactions of lignin during sulfate pulping, Part 17. Kinetic treatment of the formation and competing reactions of quinone methide intermediates. Svensk Papperstidn. 83(1979)17, s. 503-512.

/52/ Barrow, K. M. J., Ede, R. M. & Suckling, I. D., Effect of pH, temperature and pulping additives on the reactions of a phenolic β -ether lignin model. Proc. 7th Int. Symp. Wood Pulp. Chem., May 25-28, 1993, Beijing China, vol 1, s. 73-81.

/53/ Gierer, J., Ljunggren, S., Ljunquist, P. & Norén, I., The reactions of lignin during sulfate pulping, Part 18. The significance of α -carbonyl groups for the cleavage of β -aryl ether structures. *Svensk Papperstidn.* 83(1980)3, s. 75-82.

/54/ Suckling, I. D., Goodwin, N. P. & Ede, R. M., Reactions of a non-phenolic lignin model compound under alkaline/additive pulping conditions. *Proc 8th Int. Symp. Wood Pulp. Chem.*, June 6-9, 1995, Poster Presentations, vol II, s. 187-192.

/55/ Obst, J. R., Kinetics of Alkaline Cleavage of β -Aryl Ether Bonds in Lignin Models: Significance to Delignification. *Holzforschung* 37(1983)1, s. 23-28.

/56/ Gierer, J. & Ljunggren, S., The reactions of lignin during sulfate pulping, Part 16. The kinetics of the cleavage of β -aryl ether linkages in structures containing carbonyl groups. *Svensk Papperstidn.* 82(1979)3, s. 71-81.

/57/ Teder, A. & Olm, L., Extended delignification by combination of modified kraft pulping and oxygen bleaching. *Pap. Puu* 63(1981)4a, s. 315-326.

/58/ Lindgren, C. T. & Lindström, M. E., Kinetics of the bulk and residual delignification in kraft pulping of birch and factors affecting the amount of residual phase lignin. *Nordic Pulp Pap.* 12(1997)2, s.124-127, 134.

/59/ Masura, V., Kraft pulping of spruce and beech wood. *Cellulose Chem. Technol.* 18(1984)421-429.

/60/ Kondo, R. & Sarkanen, K. V., Kinetics of lignin and hemicellulose dissolution and formation of coniferyl alcohol during the initial stage of alkaline pulping. *Int. Symp. Wood Pulp. Chem.*, May 23-27, 1983, Japan, vol 2, s. 155-160.

/61/ Kondo, R. & Sarkanen, K., Kinetics of Lignin and Hemicellulose Dissolution during the Initial Stage of Alkaline Pulping. *Holzforschung* 38(1984)1, s. 31-36.

/62/ Lindgren, C. T. & Lindström, M. E., The Kinetics of Residual Delignification and Factors Affecting the Amount of Residual Lignin During Kraft Pulping. *J. Pulp Pap. Sci.* 22(1996)8, s. J290-J295.

/63/ Edwards, L., Norberg, S-E. & Teder, A., Kinetics of the delignification in kraft pulping, part II. Bulk delignification of birch. *Svensk Papperstidn.* 77(1974)3, s. 95-98.

/64/ Gierer, J., Chemical Aspects of Kraft Pulping. *Wood Sci. Technol.* 16(1980)4, s. 241-266.

/65/ Miksche, G. E., Zum alkalischen Abbau der p-Alkoxy-arylglycerin- β -arylätherstrukturen des Lignins. Versuche mit *erythro*-Veratrylglycerin- β -guajacyläther. *Acta Chem Scand.* 26(1972)3275-3281.

/66/ Ljunggren, S., The significance of aryl ether cleavage in kraft delignification of softwood. *Svensk Papperst.* 83(1980)13, s.363-369.

/67/ Kuba, M., Yoshioka, H., Tamao, M. & Veno, T., A kinetic model of delignification in kraft pulping. *Int. Symp. Wood Pulp. Chem.*, May 23-27, 1983, Japan, vol 2, s. 130-135.

/68/ Kleinert, T. N., Mechanism of Alkaline Delignification, Part 1: The Overall Reaction Pattern. *Tappi J.* 49(1966)2, s. 53-57.

/69/ Axelgård, P. & Wikén, J-E., Delignification studies - factors affecting the amount of "residual lignin". *Svensk Papperstidn.* 86(1983)15, s. R178-R184.

/70/ Headley, R., Pulp Cooking Developments Focus on Fiber Yield, Lower Chemical Use. Pulp Pap. 70(1996)10, s. 49-57.

/71/ Herschmiller, D. W. & Simons, H. A., A new process for pulping with high initial hydrosulfide concentration. Tappi 1996 Engineering Conference, s. 337-344.

/72/ Gonzalo Epelde, I., Lindgren, C. T. & Lindström, M. E., Kinetics of wheat straw delignification in soda and kraft pulping. J. Wood Chem. Technol. 18(1998)1, s. 69-82

/73/ Legg, G. W. & Hart, J. S., Alkaline Pulping of Poplar and Birch; The Influence of Sulfidity and Effective Alkali on the Rate of Pulping and Pulp Properties. Tappi J. 43(1960)5, s. 471-484.

/74/ Rydholm, S. A., Pulping processes, Julk. J. Wiley & Sons. New York 1965.

/75/ Chiang, V. L., Cho, H. J. & Puumala, R. J., Alkali consumption during kraft pulping of Douglas-fir, western hemlock and red alder. Tappi J. 70(1987)2, s. 101-104.

/76/ Aurell, R., Kraft Pulping of Birch, Part 2. The Influence of the Charge of Alkali on the Yield, Carbohydrate Composition and Properties of the Pulp. Svensk Papperstidn. 67(1964)3, s. 89-94.

/77/ Hatton, J. V., Kraft pulping efficiency, The ratio of screened-pulp yield to effective alkali consumed. Tappi J. 61(1978)6, s. 51-54.

/79/ Achrén, S., Alkaliprofilens inverkan på björkmassaegenskaperna vid sulfatkoket, Diplomityö, Åbo Akademi, kemisk träförädlingssteknik, Turku 1997, 96 s.

/80/ Janson, J., Calculation of polysaccharide composition of wood and pulp, Pap. Puu 52(1970)5, s. 323-329.

/81/ Mitikka-Eklund, M., Sorption of xylans on cellulose fibres, Lisensiaattityö, Jyväskylän Yliopisto, Jyväskylä 1996, 76 s.

/82/ Achrén, S., Hultholm, T., Lönnberg, B., Kettunen, A., Jiang, J. Er & Henricson, K., Improved Pulp Yield by Optimized Alkaline Profiles in Kraft Delignification of Birch Wood, to be published in TAPPI Proceedings, 1998 Pulping Conference, Atlanta.

/83/ Vuorinen, T., Uusi esivalkaisuvaihe heksenuronihapporyhmien selektiiviseen poistoon - tutkimustuloksia, Pori 26.-27.11.1996, Insinöörijärjestöjen Koulutuskeskus, Sellunvalmistuksen kehitys '96, 20 s.

/84/ Kyrklund, B. & Strandell, G., Applicability of the Chlorine Number for Evaluation of the Lignin Content of Pulp, Pap. Puu 51(1969)4a, s. 299-305.

/85/ Buchert, J., Teleman, A., Harjunpää, V., Tenkanen, M., Viikari, L. & Vuorinen, T., Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional pine kraft pulp. Tappi J. 78(1995)11, s. 125-130.

LIITELUETTELO

LIITE 1: Näytteen ottokohta, aika ja lämpötila.

LIITE 2: Rikkihappoanalyysi

LIITE 3: Metanolyysi

LIITE 4: Ligniinin määrittäminen

LIITE 5: TOC-määrittäminen

LIITE 6: Hapan kokonaishydrolyysi

LIITE 7: Heksenuronihappojen määrittäminen

LIITE 8: Molekyyli-massajakauma määrittäminen

LIITE 9: Valkaisuolosuhteet

LIITE 10: Mustalipeästä tehtyjen määrittäysten tulokset

LIITE 11: Molekyyli-massajakaumat

LABORATORIOKEITTOJEN NÄYTTEENOTTOVAIHEET

Konventionaalinen keitto:

Taulukko 1. Konventionaalisen keiton vaiheet, näytteen ottokohta ja -aika (min.) lämmityksen aloittamisen jälkeen sekä näytteenotto hetkellä mustalipeän lämpötila (°C).

Näyte	Keiton vaihe	Aika/min.	Lämpötila/°C	EA %, NaOH
1	Lämmitys	4	50,4	20
2	Imeytysvaihe 0 min.	16	105,4	
3	Imeytysvaihe 10 min.	26	103,0	
4	Imeytysvaihe 20 min.	36	100,0	
5	Imeytysvaihe 30 min.	46	100,0	
6	Nostovaihe 10 min.	56	119,1	
7	Nostovaihe 20 min.	66	138,2	
8	Nostovaihe 30 min.	76	156,0	
9	Keitto 30 min.	106	155,1	
10	Keitto 60 min.	136	155,0	
11	Keitto 90 min.	166	155,0	
12	Keitto 120 min.	196	155,0	
13	Keitto 150 min.	226	155,0	
14	Keitto 180 min.	256	155,0	
15	Keitto 210 min.	286	155,0	

Matalan alkaliprofiilin keitto:

Taulukko 2. Matalan alkaliprofiilin omaavan keiton vaiheet, näytteen ottokohta ja -aika (min.) lämmityksen aloittamisen jälkeen sekä näytteenotto hetkellä mustalipeän lämpötila (°C).

Näyte	Keiton vaihe	Aika/min.	Lämpötila/°C	EA %, NaOH
16	Lämmitys	4	50,8	9
17	Imeytysvaihe 1 0 min.	16	98,0	
18	Imeytysvaihe 1 10 min.	26	104,1	
19	Imeytysvaihe 1 20 min.	36	102,4	
20	Imeytysvaihe 1 30 min.	46	100,0	
21	Imeytysvaihe 2 5 min.	51	110,8	3
22	Imeytysvaihe 2 10 min.	56	120,6	
23	Imeytysvaihe 2 20 min.	66	140,3	
24	Imeytysvaihe 2 30 min.	76	156,8	
25	Keitto 1 5 min.	81	156,1	
26	Keitto 1 30 min.	106	155,3	4
27	Keitto 1 60 min.	136	152,3	
28	Keitto 1 90 min.	166	150,0	
29	Keitto 2 5 min.	171	150,0	
30	Keitto 2 30 min.	196	150,1	
31	Keitto 2 60 min.	226	150,2	
32	Keitto 2 90 min.	256	150,3	
33	Keitto 2 120 min.	286	150,2	
34	Keitto 2 150 min.	316	150,3	

Korkean alkaliprofiilin keitto:

Taulukko 3. Korkean alkaliprofiilisen keiton vaiheet, näytteen ottokohta ja -aika (min.) lämmityksen aloittamisen jälkeen sekä näytteenotto hetkellä mustalipeän lämpötila (°C).

Näyte	Keiton vaihe	Aika/min.	Lämpötila/°C	EA %, NaOH
35	Lämmitys	4	50,1	12
36	Imeytysvaihe 1 0 min.	16	96,1	
37	Imeytysvaihe 1 10 min.	26	103,4	
38	Imeytysvaihe 1 20 min.	36	100,1	
39	Imeytysvaihe 1 30 min.	46	100,0	6
40	Imeytysvaihe 2 5 min.	51	110,2	
41	Imeytysvaihe 2 10 min.	56	116,6	
42	Imeytysvaihe 2 20 min.	66	137,1	
43	Imeytysvaihe 2 30 min.	76	156,6	4
44	Keitto 1 5 min.	81	156,0	
45	Keitto 1 30 min.	106	155,0	
46	Keitto 1 60 min.	136	154,0	4
47	Keitto 2 5 min.	141	153,2	
48	Keitto 2 30 min.	166	155,1	
49	Keitto 2 60 min.	196	155,2	
50	Keitto 2 90 min.	226	155,0	
51	Keitto 2 120 min.	256	155,1	

JÄÄNNÖSALKALISUUDEN MÄÄRITTÄMINEN

Jäännösalkalisuus tehtiin rikkihappoanalyysinä potentiometrisenä titrauksena.

Kamyr Karlstad, Sweden

Laboriestandard nr 18 S (Rev.)

1981-09-23 YS/S 71021/Sib

Modifioitu rikkihappoanalyysi (Karin Wilson) KAMYR AB

Potentiometrisen titrauksen suorittaminen

Potentiometrinen titraus suoritettiin pH 10,7 saakka. Alkuperäinen titraus suoritettiin pH 11,0 saakka (Karin Wilson 1968).

Titraus:

20 ml rikkihappo

50 ml tislattua vettä

30 ml bariumkloridiliuosta (200 g/l)

potentiometrinen titraus pH 10,7 1-n HCl:llä = a = kulutus ml

laskeminen:

$v = 20 \text{ ml}$

$n = \text{HCl normalisuus}$

jäännösalkali $(\text{NaOH} + 1/2 \text{Na}_2\text{S}) = a \cdot 40 \cdot n / v \quad \text{g NaOH/l}$

$= a \text{ ml} \cdot 2 = \text{EA g/l}$

Titrauslaite Metrohm:

685 Dosimat

722 Stirrer

730 SC Controller

730 Sample Changer

736 GP Titrino Keyboard

736 GP Titrino

6.0239.100, pH 0...14/0...80 °C, 3 M KCl=elektrodi

Kytetty IBM Aptiva tietokoneeseen ja Canon BJC-4200 colour bubble jet printteriin.

HIILIHYDRAATTIEN MÄÄRITYS MUSTALIPEÄSTÄ, METANOLYYSI

Mustalipeän hiilihydraattien koostumus määritetään metanolyysillä ja analysoidaan neste-kaasukromatografian avulla suuri molekyylipainoisesta fraktiosta ($MW > 6000-8000$). Pieni molekyylipainoinen fraktio, mm. hydroksihapot, poistetaan dialyysin avulla häiritsemästä analyysiä.

10 ml mustalipeää suljetaan dialyysipussiin (cut-off 6000-8000) ja pussi laitetaan 1 l dekantterilasiin, jossa ympäröivänä nesteenä on 0,1 M natriumhydroksidia. NaOH-liuosta sekoitetaan vuorokauden ajan, jonka jälkeen dialyysineste vaihdetaan puhtaaseen 0,1 M NaOH-liuokseen. Tämä käsittely toistetaan vielä kahdesti. Dialysoitumisen jälkeen mitataan dialysoituneen näytteen määrä.

0,2 ml mustalipeää vastaava dialysoitunut määrä haihdutetaan rotavaporilla kuiviin 10 ml kierrekorkillisessa päärynäkolvissa. Kuivattuun näytteeseen lisätään 2 ml 2 M HCl:ää vedettömässä metanolissa (säilytetään pakastimessa ja ennen avaamista/käyttöä annetaan liuoksen saavuttaa huoneenlämpö). Kierrekorkki suljetaan huolellisesti. Näytteen liukenemisen varmistamiseksi laitetaan näyte ultraäänihauteeseen viideksi minuutiksi. Liukenemisen jälkeen näyte laitetaan uuniin 100 °C kolmeksi tunniksi. Asidolyysin aikana näytettä sekoitetaan muutaman kerran. Näytteen jäähtymisen jälkeen lisätään 100 µl pyridiiniä neutralisoimaan jäljellä oleva HCl. Sisäinen standardi (0,1 mg sorbitolia millilitrassa metanolia) lisätään neutraloituun liuokseen. Liuosseos haihdutetaan kuiviin. Pieni määrä pyridiiniä saa olla näytteessä, mutta näytteessä ei saa olla vettä.

Kuiviin haihdutuksen jälkeen näyte liuotetaan 0,5 ml pyridiiniä (liukenemisen varmistamiseksi käytetään ultraäänihaudetta). Seos silyloidaan lisäämällä 0,25 ml BSTFA:n ja 5 % TMC:n seosta. Neljän tunnin huoneenlämmössä olon jälkeen näyte on valmis GLC-analyysia varten.

Kaasu-neste kromatografia

Laitteena käytetään Hewlett-Packard 5890 kaasukromatografia käyttämällä NB-30 kapillaarikolonnia (25 m * 32 mm I.D.). Lämpötilaohjelmana on 2 min. 100 °C:ssa, lämpötilan nosto 200 °C:seen 4 °C/min. ja 2 min. 200 °C:ssa. Noin 1 µl näytettä injektoidaan split-injektorin kautta analysaattorille. Kantokaasuna käytetään vetyä. FID detektorin lämpötila on 290 °C ja injektorin lämpötila on 260 °C.

Sokeri-komponenttien pitoisuudet lasketaan piikkien pinta-alojen, tunnettujen muuntokertoimien ja molekyylipainojen avulla (taulukko 1).

Taulukko 1. Hiilihydraattien molekyylipainot ja muuntokertoimet.

	Rha	Xyl, Ara	Gal, Man, Glu
r	2160	1165	1520
M_w	182	132	162

Sokerien määrä (mg) lasketaan kaavalla (1) ja siinä esiintyvät vakiot ovat taulukossa 1;

$$m = m_{st} * \frac{A}{A_{st}} * \frac{r_{st}}{r} * \frac{M_w}{M_{wst}} \tag{1}$$

m_{st}= sisäisen standardin määrä (mg)

A, A_{st} = piikkien pinta-alat

r, r_{st} = muuntokerroin

M_w, M_{wst} = molekyylipaino

Kirjallisuutta

Holmbom, B. & Örså, F., Methods for analysis of dissolved and colloidal wood components in papermaking process waters and effluents, 7th Int. Symp. Wood Pulp. Chem., Beijing, China, 25-28 May 1993, Vol 2, s. 810-817.

LIGNIINIPITOISUUDEN MÄÄRITTÄMINEN

Analysoitava näyte laimennetaan konsentraatioon, jonka absorbanssi mitattavalla aallonpituudella (280 nm) on välillä 0.4-1.4. Analysointi suoritettiin UV-detektorilla Shimadzu Graphcord UV-240 laitteella, johon oli kytketty SG:n PR-1 tulostin. Ensin suoritetaan laitteen nollaus käytetyllä laimennus vedellä. Mitataan näytteiden absorbanssit. Näytteen ligniinipitoisuus saadaan Lambert-Beer'in lain perusteella (kaava 1).

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = abc \quad (1)$$

A = mitattu absorbanssi

I_0 = näytteeseen saapuvan valon intensiteetti

I = näytteen läpäisseen valon intensiteetti

a = absorptiokerroin ($\text{dm}^3 \text{cm}^{-1} \text{g}^{-1}$)

b = kyvetin paksuus (cm)

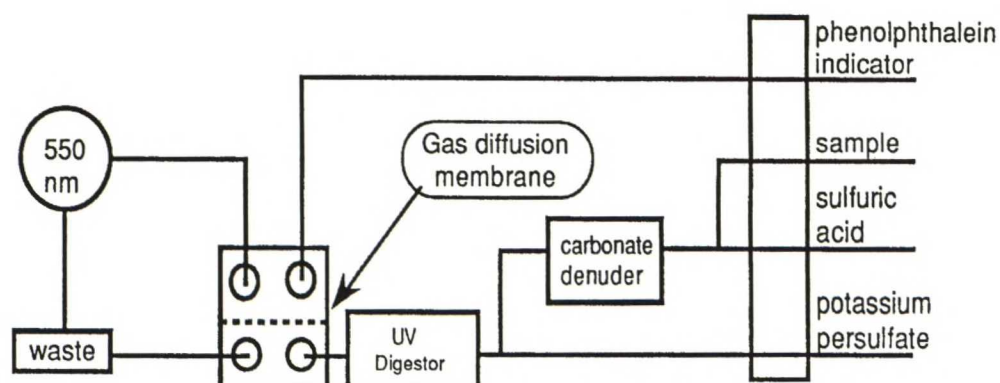
c = pitoisuus (g/dm^3)

Mustalipeän sisältämä ligniinin määrä saadaan, kun absorptiokertoimen tiedetään olevan tässä tapauksessa 20 ja saatu pitoisuus kerrotaan käytetyllä laimennuskertoimella.

TOC-määritys

Total Organic Carbon (TOC)

Mustalipeänäytteiden kokonaisorgaanisen hiilen määrän (TOC) analysoimisessa käytettiin muuneltua Alpkem Corporationin Total Organic Carbon (TOC)-metodia (P/N 000545 and P/N 000546), joka on alunperin tarkoitettu jätevesien TOC-pitoisuuksien mittaamiseen. TOC määritetään EnviroFlow 3500-analysaattorilla, jonka perusperiaate on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Virtausanalysaattorin kaaviokuva

Ensin ajetaan TOC-pitoisuudelta tunnettujen standardinäytteet. Laimennetuista mustalipeänäytteistä mitataan absorbanssi. Mustalipeänäytteiden TOC-pitoisuus saadaan vertaamalla standardi- ja mustalipeänäytteiden absorbanssikäyriä ja huomioiden käytetty laimennuskerroin.

MASSAN HIILIHYDRAATTIEN MÄÄRITYS KOKONAISHYDROLYYSIN AVULLA

Sopiva määrä hienoksi jauhattua näytettä (0,3 g), jauhatu Wiley-myllyllä käyttäen 20 mesh, laitetaan koeputkeen, johon lisätään 3 ml kylmää 72 paino-%:sta rikkihappoa. Koeputki pannaan vesihauteeseen 30 °C:een ja seosta sekoitetaan silloin tällöin liukenemisen edistämiseksi. Tunnin käsittelyn jälkeen hydrolysaatti kaadetaan 250 ml dekantterilasiin ja laimennetaan samanaikaisesti vedellä (84 ml). Dekantterilasi peitetään kellolasilla ja pannaan sterilointiautoklaaviin 120 °C:een tunniksi. Näyte (50 ml) tätä liuosta, johon on lisätty 2 mg ramnoosia sisäiseksi standardiksi, neutraloidaan lisäämällä sopiva määrä anioninvaihtohartsia (50 ml IR-45 hartsia, joka on regeneroitu 1 M Na_2CO_3 -liuoksella). Kun pH 4 on saavutettu, neutralointi keskeytetään erottamalla hartsi liuoksesta lasisintterillä. Hartsi pestään 100 ml:lla ionisoitua vettä ja pesuliuos yhdistetään näyteliuokseen. Saatu liuos haihdutetaan melkein kuiviin. Jos on haihdutettu liikaa, lisätään vettä, jotta saavutetaan n. 2 ml liuosta.

Kokonaishydrolyysistä saatuun liuokseen (n. 2 ml) lisätään natriumboorihydridiä n. 60 mg ja liuoksen annetaan seistä yön yli tai ainakin 3 h. Natrium-ionit poistetaan lisäämällä pieni määrä kationinvaihtohartsia (2-3 ml Dowex 50 W-X 8, H^+ -muoto). Noin tunnin kuluttua liuos suodatetaan lasisintterin läpi ja hartsia pestään vesi-etanoli-seoksella (1:1, 5x2 ml). Suodos ja pesuliuokset kerätään 25 ml:n päärynäkolviin ja haihdutetaan kuiviin vakuuimissa. Boorihappo poistetaan metyyliesterinä lisäämällä 10 ml metanolia ja haihduttamalla seos uudelleen kuiviin. Metanolikäsittely haihdutuksineen toistetaan vielä kaksi kertaa. Jäännökseen lisätään 2 ml seosta, joka sisältää yhtä paljon asetanhydridiä ja pyridiiniä. Kolviin liitetään pystyjäähdytin ja seosta pidetään 4 h hiekkahauteessa n. 120 °C:ssa. Seoksen jäähdyttyä suoritetaan kaasukromatografinen ajo.

Kaasukromatografia

Näytteestä ajetaan isoterminen ajo 200 °C:ssa kapillaarikolonnilla NB-1701. Injektorin ja detektorin lämpötilat ovat 260 °C.

Sokereiden määrä lasketaan suoraan kromatogrammien pinta-alojen avulla kaavan 1 mukaisesti.

$$m = (4 * A_{sug} * m_{st} * K) / A_{st} \quad (1)$$

4 = laimennuskerroin

A_{sug} = monosakkaridipiikin pinta-ala

A_{st} = sisäisen standardin (ramnoosi) pinta-ala

m_{st} = sisäisen standardin määrä (mg)

K = muuntokerroin monosakkaridista anhydrosokeriksi

Xylitoli, Arabinitoli = 0,88

Glusitoli, Galaktitoli, Mannitoli = 0,9

Ramnitoli = 0,89

Kirjallisuutta

Sjöström, E., Haglund, P. & Janson, J., Quantitative determination of carbohydrates in cellulosic materials by gas-liquid chromatography, Svensk Papperst. 72(1969)11, s. 381-385.

Janson, J., Calculation of polysaccharide composition of wood and pulp, Pap. Puu 52(1970)5, s. 323-329.

HEKSENURONIHAPPOJEN MÄÄRITYS

Massanäyte pestään, homogenisoidaan ja siitä määritetään kuivapaino. Tehokkaan pesun saavuttamiseksi kannattaa käyttää linkoa. Massaa laitetaan 200-400 g sangolliseen vettä ja seos kaadetaan linkoon. Näyte homogenisoidaan taikinakoneella. Kuiva-ainemääritys tehdään kannellisessa muoviastiassa 105 °C:ssa. Näyte punnitaan taarattuun astiaan ja annetaan kuivua yön yli kansi auki. Näytteen annetaan seistä eksikaattorissa 15 min. ennen punnitsemista.

Näytettä punnitaan 1-5 g (abs. kuivaa) massaa keittopommiin. Pommiin lisätään 150 ml 0,01 M natriumformiaattipuskuria. Pommin kansi suljetaan, ei kuitenkaan kiristettä vielä kunnolla, vaan näyte kyllästetään typpikaasulla pommin venttiilin kautta sekoittaen pommia välillä. Pommi kiristetään kiinni silloin, kun pommia sekoitetaan. Kun pommissa oleva ilma on syrjäytetty tyellä, kiristetään pommin kansi ja näyte laitetaan öljyhauteeseen 110 °C tunniksi. Öljyhaude laitetaan ajoissa lämpiämään. Haude saavuttaa 110-120 °C lämpötilan 1-2 tunnin kuluessa. Näytepaletin pyöritysmoottoria käytetään vain näytteen lämpökäsittelyn aikana. Moottori saattaa ylikuumentua, jos virta on jatkuvasti päällä. Näytteet jäähdytetään välittömästi käsittelyn jälkeen. Reaktionopeus on logaritminen lämpötilan suhteen, joten jäähdytettäessä pommia, alkaa reaktio hidastua nopeasti ja lämpötilan saavuttaessa 70 °C ei reaktiota tapahdu enää ollenkaan.

Jäähdytynyt pommi avataan ja massa suodatetaan Büchner-suppilon avulla. Suodattimena käytetään viirakangasta. Massaa pestään ionivaihdetulla vedellä niin kauan, että suodosta on yksi litra. Suodoksesta ajetaan UV-spektri alueella 200-500 nm. Vastaavalla tavalla laimennetusta puskuriliuoksesta (1,5 mM natriumformiaattipuskuri) ajetaan pohjaviiva, joka vähennetään näytteen pohjaviivasta. Vähennetystä spektristä otetaan 245-480 nm erotus. Näyte laimennetaan tarpeen mukaan mikäli absorbanssi ylittää 1,5. Yksisädelaitteella työskennellessä BASELINE ajetaan jokaisen näytteen välissä.

LIITE 7 2(2)

Massan heksenuronihappopitoisuus (c, mekv/kg) lasketaan seuraavasti (kaava 1):

$$c = A/(8,7 \cdot m) \quad (1)$$

A = absorbanssi

m = massan kuivapaino (kg)

Jos näytettä on laimennettu jollakin muulla tavoin, lasketaan hexA-pitoisuus kaavalla 2:

$$c = (A \cdot \text{laimennuskerroin} \cdot 0,15)/(8,7 \cdot m) \quad (2)$$

Pesty massakakku otetaan talteen ja siitä määritetään kappaluku. Vastaavasta alkuperäisestä massasta määritetään kappaluku. Käsittelemättömän massan kappaluku vähennetään käsitellyn massan kappaluvusta. Näin saadaan Δ kappaa. HexA-pitoisuuden ja Δ kappan suhteen pitäisi olla luokkaa 1:10.

1 M formiaattipuskuri (varastoliuos) valmistetaan seuraavasti

37,7 ml väkevää muurahaishappoa (CHCOOH)

200 ml 1 M NaOH

Laimennetaan tislatulla vedellä litraksi

0.01 M formiaattipuskuriliuos laimennetaan varastoliuoksesta ottamalla sitä 10 ml ja laimentamalla tislatulla vedellä litraksi.

Kirjallisuutta

Vuorinen, T., Buchert, J., Teleman, A., Tenkanen, M. & Fagerström, P., Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps, Int. Pulp Bleaching Conf., April 14-18, 1996, s. 43-51.

LIITE 8

MOLEKYYLIMASSAJAKAUMAN MÄÄRITYKSEN OLOSUHTEET

Molekyylimassajakauman määritykset tehtiin KCL:n menetelmällä, jonka ajo-olosuhteet olivat seuraavat:

Kolonne: Sarjassa 2 kpl Plgel Mixed-B

Detektointi: RI ja UV (290 nm)

Lämpötila: 80 °C (kolonnissa)

Eluentti: DMAC/0,8 % LiCl

Kalibrointi: Monodisperssejä pullulaaneja, moolimassat 5800 - 853 000 g/mol

Valkaisuolosuhteet ja niiden muuttujat

Conventional										Low-EA										High-EA																			
Step	D	E	D	D	D	D	D	D	D	Step	D	E	D	D	D	D	D	D	D	Step	D	E	D	D	D	D	D	D	D										
pulp, g	230	230	225	50	50	50	50	50	50	pulp, g	230	230	225	50	50	50	50	50	50	pulp, g	230	230	225	50	50	50	50	50	50										
consistency, %	10	10	10	10	10	10	10	10	10	consistency, %	10	10	10	10	10	10	10	10	10	consistency, %	10	10	10	10	10	10	10	10	10										
Temperature, °C	60	80	75	75	75	75	75	75	75	Temperature, °C	60	80	75	75	75	75	75	75	75	Temperature, °C	60	80	75	75	75	75	75	75	75										
Time, min.	60	90	180	180	180	180	180	180	180	Time, min.	60	90	180	180	180	180	180	180	180	Time, min.	60	90	180	180	180	180	180	180	180										
Chemical, %										Chemical, %										Chemical, %																			
H2O2										H2O2										H2O2																			
ClO2(akt. Cl)	4.0		2.0	0.6	1.0	1.7				ClO2(akt. Cl)	4.0		2.0	0.6	1.0	1.7				ClO2(akt. Cl)	4.0		2.0	0.6	1.0	1.7			1.7										
Cl water										Cl water										Cl water																			
Hypochloride										Hypochloride										Hypochloride																			
NaOH		1.7	0.3	0.1	0.2	0.2				NaOH		1.7	0.3	0.1	0.2	0.2				NaOH		1.7	0.3	0.1	0.2	0.2	0.2		0.2										
H2SO4	0.7									H2SO4	0.7									H2SO4	0.7																		
O2-pressure, bar										O2-pressure, bar										O2-pressure, bar																			
pH, beginning	2.2	11.0	4.6	3.6	3.6	3.4				pH, beginning	2.2	11.0	4.6	3.6	3.6	3.4				pH, beginning	2.2	11.0	4.6	3.6	3.6	3.6	3.4		3.4										
pH, End	2.0	10.9	3.2	2.9	2.9	2.6				pH, End	2.0	10.9	3.2	2.9	2.9	2.6				pH, End	2.0	10.9	3.2	2.9	2.9	2.9	2.6		2.6										
Residuals, %/dry pulp										Residuals, %/dry pulp										Residuals, %/dry pulp																			
H2O2										H2O2										H2O2																			
ClO2	0.012			0.009	0.137	0.214				ClO2	0.011				0.049	0.183				ClO2	0.011			0.093	0.207	0.368			0.368										
Cl water										Cl water										Cl water																			
Hypochloride										Hypochloride										Hypochloride																			
NaOH										NaOH										NaOH																			
H2SO4										H2SO4										H2SO4																			
Consumptions, %										Consumptions, %										Consumptions, %																			
H2O2										H2O2										H2O2																			
ClO2	99.7		100.0	98.5	86.3	84.7				ClO2	99.7		100.0	100.0	95.1	86.9				ClO2	99.7		100.0	84.6	79.3	73.7			73.7										
Cl water										Cl water										Cl water																			
Hypochloride										Hypochloride										Hypochloride																			
NaOH										NaOH										NaOH		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0			100.0										
H2SO4	100.0									H2SO4	100.0									H2SO4	100.0																		

Taulukko 1. Konventionaalisen keiton vaiheet, näytteiden ottohetki, alkaliannos sekä näytteiden ottokohdassa mitatut ksylaanin, ligniinin ja TOC:n määrä sekä jäännösalkalisuus.

Sample	Time/min	T	nro	Xyl (g/l)	UV-Lignin	TOC	residual alkali	EA, NaOH %
	0	30		1.51	27.8	30.77	50	
White liquor	4	100	1	5.0515	26.1	35.93	43.86	20
Impregnation	16	100	2	5.6335	23.8	32.94	37.33	
Impregnation	26	100	3	6.6638	27.5	43.44	33.32	
Impregnation	36	100	4	7.2167	25	47.16	30.93	
lämp. nosto alkaa	46	119	5	8.0611	26.2	48.96	29.91	
lämp. nosto	56	138	6	8.0579	26.9	48.57	28.39	
lämp. nosto	66	156	7	9.9972	31.2	52.16	27.2	
Cook	76	155	8	12.4378	39.9	61.14	25.19	
Cook	106	152	9	14.1148	60	79.09	16.87	
Cook	136	151	10	11.0933	73.5	77.95	13.2	
Cook	166	150	11	7.3948	80.6	86	11.33	
Cook	196	150	12	7.2546	82.5	87.02	10.47	
Cook	226	150	13	6.6766	83.9	86.67	8.58	
Cook	256	150	14	3.9171	81.9	84.92	8.28	
Cook	286	150	15	3.7018	81.1	89.62	7.73	

Steaming 15 min. 100 C

Liq:Wood 4

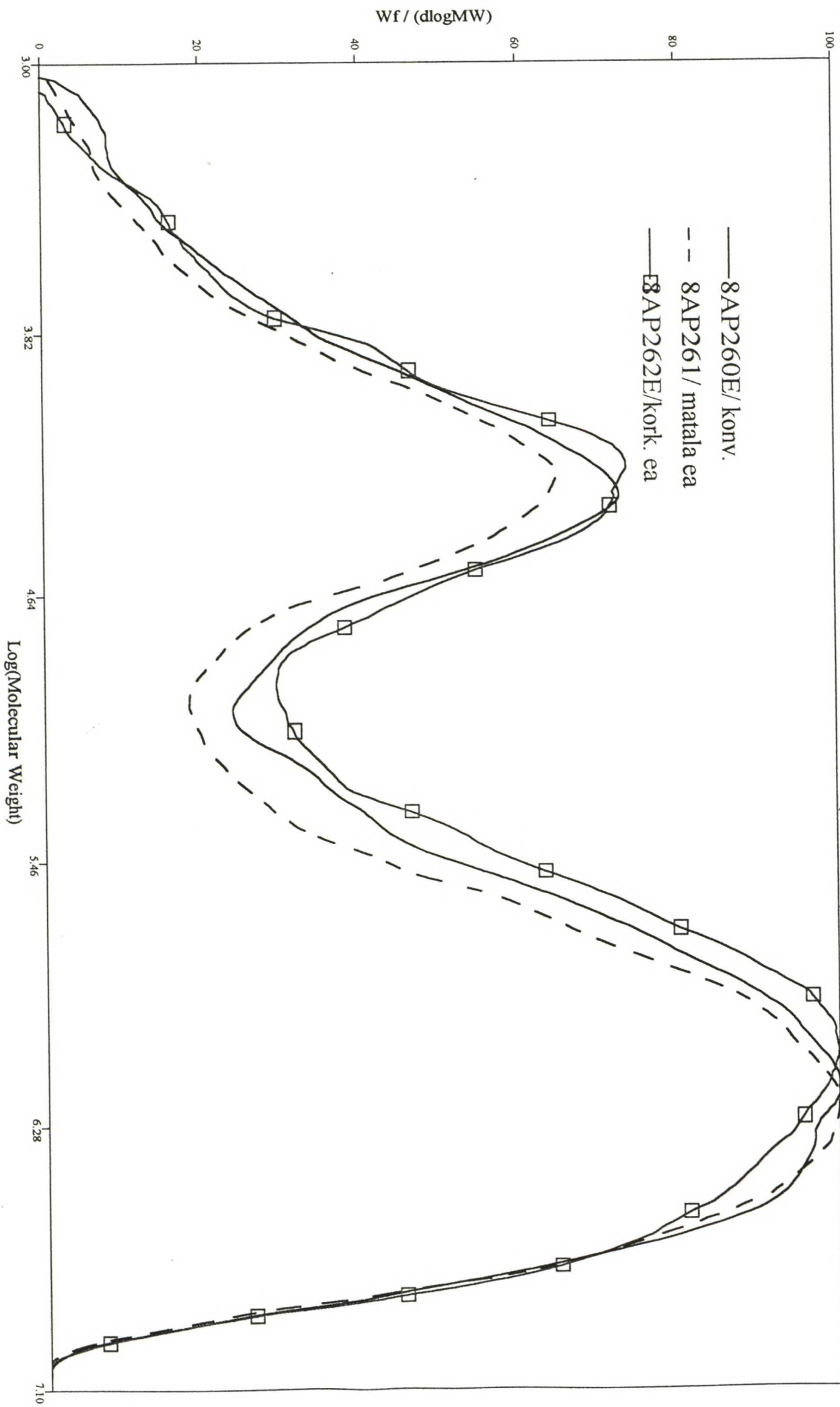
Taulukko 2. Matalan alkaliprofiilin keiton vaiheet, näytteiden ottohetki, alkaliannos sekä näytteiden ottokohdassa mitatut ksylaanin, ligniinin ja TOC:n määrä sekä jäännösalkalisuus.

Sample	Time/min	T	nro	Xyl (g/l)	UV-Lignin	TOC	residual alkali	EA NaOH, %
	0	30		1.84	40.3	44.5	25.71	
White liquor	4	50.8	16	3.0136	39.6	40.4	21.47	9
Impregnation 1	16	98	17	3.7456	38.2	36.3	13.26	
Impregnation 1	26	104	18	3.8351	36.1	40.6	8.8	
Impregnation 1	36	102	19	3.5852	36.5	51	6.72	
Impregnation 2	46	100	20	3.9988	40.9	49.9	5.49	3
Impregnation 2	51	110	21	2.7303	29	35.7	16.2	
Impregnation 2	56	120	22	3.6694	35.4	36.8	14.45	
Impregnation 2	66	138	23	4.0187	39.7	44.2	10.5	
Cook 1	76	157	24	3.7504	44.7	53.2	6.22	4
Cook 1	81	156	25	4.0588	44.3	57.7	18.76	
Cook 1	106	155	26	3.7601	65.4	68.8	7.73	
Cook 1	136	155	27	4.0761	77.2	76.4	5.18	
Cook 2	166	153	28	5.664	83.6	91.3	3.3	4
Cook 2	171	154	29	4.3357	79.3	84	15.81	
Cook 2	196	155	30	4.0974	87.5	90.6	11.26	
Cook 2	226	155	31	3.4314	92.4	98.2	9.9	
Cook 2	256	155	32	3.6873	94.7	97.2	8.93	
Cook 2	286	155	33	3.9251	95.3	94.2	8.33	
Cook 2	316	155	34	2.3061	95.4	99.9	7.37	
Steaming	15 min.	100 C						
Liq:Wood	3.5							

Taulukko 3. Korkean alkaliprofiilin keiton vaiheet, näytteiden ottohetki, alkaliannos sekä näytteiden ottokohdassa mitatut ksylaanin, ligniinin ja TOC:n määrä sekä jäännösalkalisuus.

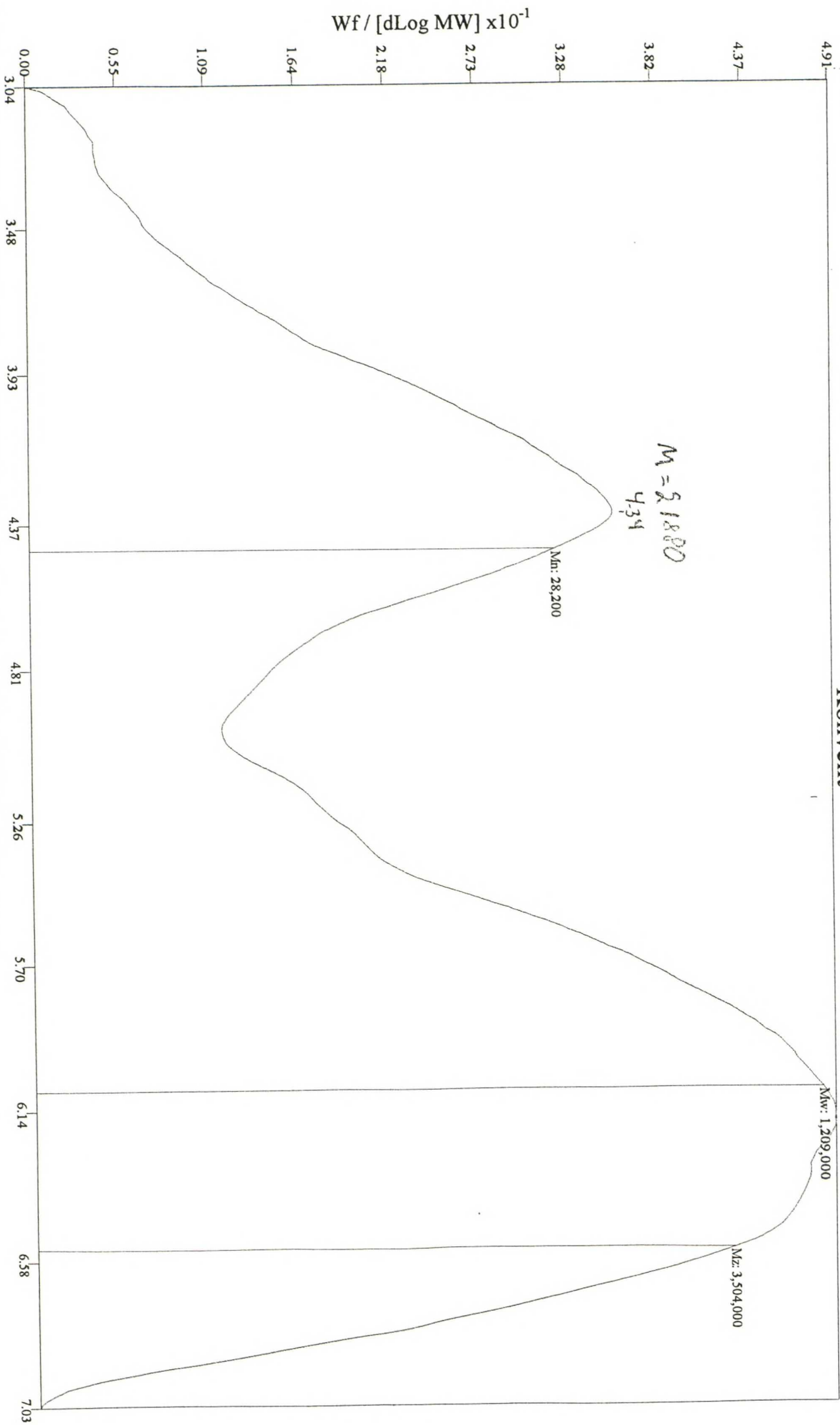
Sample	Time/min	T	nro	Xyl (g/l)	UV-Lignin	TOC	residual alkali	EA, %
	0	30		1.64	35.9	39.7	34.3	
White liquor	4	50	35	3.6261	36	40	28.26	12
Impregnation 1	16	96	36	4.0242	38	44	20.26	
Impregnation 1	26	103	37	5.5381	35.9	52	15.48	
Impregnation 1	36	100	38	5.3773	38.8	46	13.36	
Impregnation 2	46	100	39	4.3197	40.3	50	12.06	6
Impregnation 2	51	116	40	4.5435	31	41	29.5	
Impregnation 2	56	137	41	5.8447	36.6	43	26.11	
Impregnation 2	66	156	42	4.2948	40.1	58	22.73	
Cook 1	76	156	43	10.44	50.6	64	19.4	4
Cook 1	81	155	44	13.057	51.3	63	27.25	
Cook 1	106	155	45	10.198	71.5	92	19.78	
Cook 2	136	153	46	13.224	83	98	15.92	4
Cook 2	141	155	47	11.146	80	93	25.11	
Cook 2	166	155	48	9.7399	86.4	96	22.16	
Cook 2	196	155	49	7.7126	90.1	102	20.55	
Cook 2	226	155	50	8.3507	93.3	100	19.15	
Cook 2	256	155	51	7.4704	94	102	18.28	
			Täyttö 2	3.501	80.4	87.2	5.99	
Steaming	15 min	100 C						
Liq:Wood	3.5							

Molar Mass Distribution (Conv. cal.)



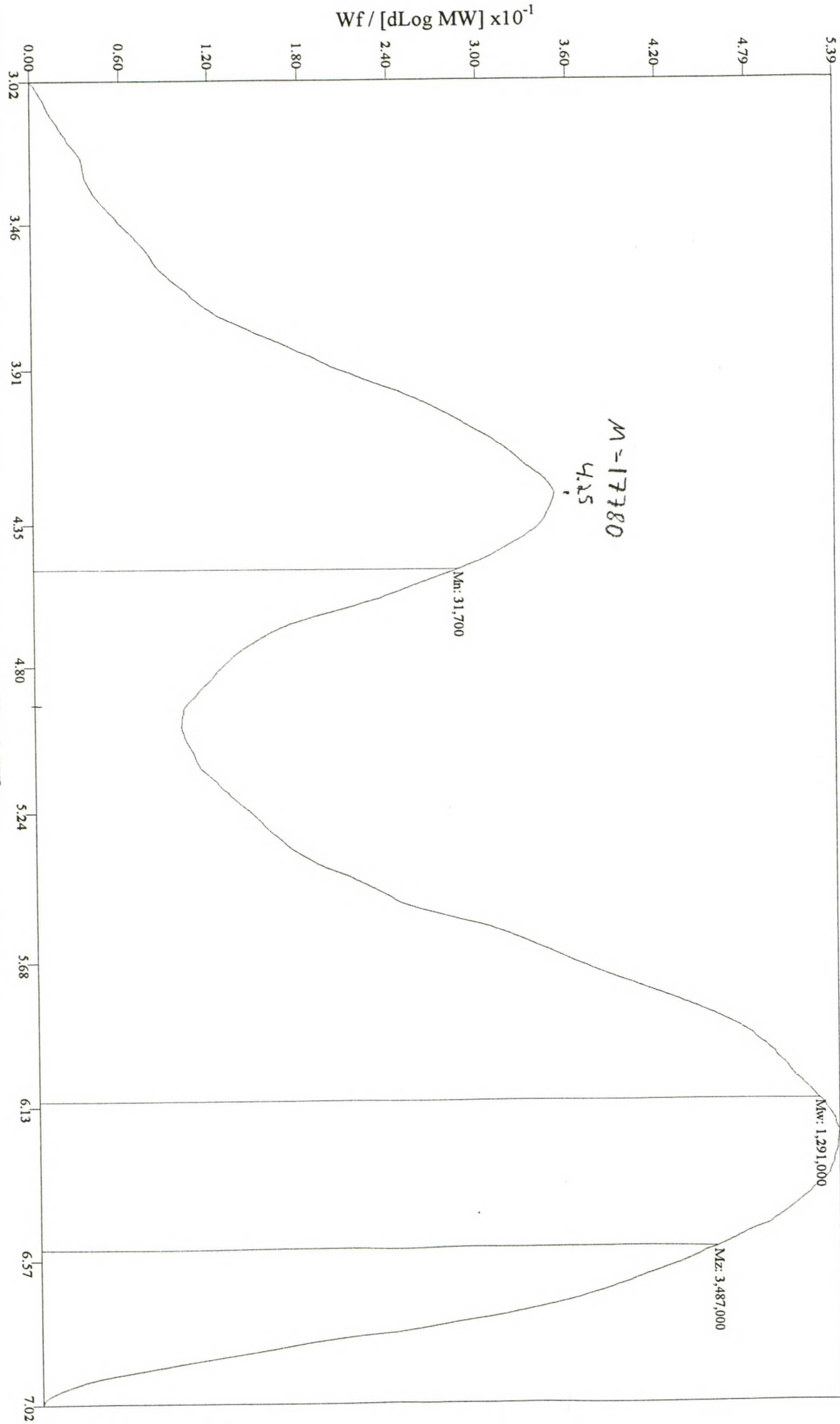
8AP260E

Konvent



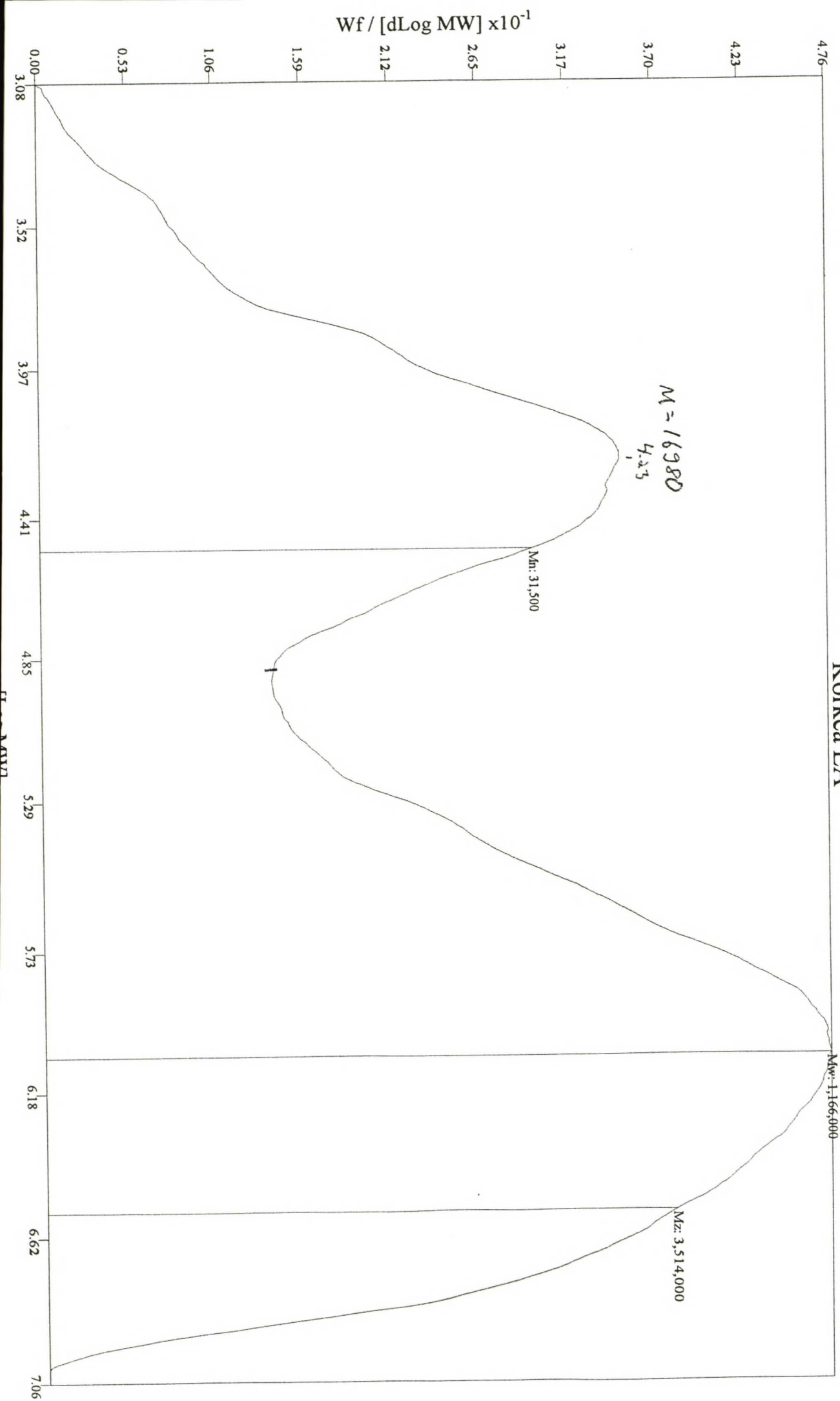
8AP261E

Matala EA



8AP262E

Korkea EA



LUKUSAIRIKPL

TEKIJÄN OIKEUS
Päättöoikeus
Kirjasto